

Zur Kenntnis der Bromsilane Si_2Br_6 , Si_3Br_8 und $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$
sowie über die Existenz zweier isomerer Si_2Br_6 -Formen

Thorkill zur Mühlen

1965-

Zur Kenntnis der Bromsilane Si_2Br_6 , Si_3Br_8 und $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$
sowie über die Existenz zweier isomerer Si_2Br_6 -Formen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Thorkill zur Mühlen

aus

Altenberg

1965



1. Berichterstatter: Prof. Dr. Egon Wiberg
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. Heinz Nöth
- Tag der mündlichen Prüfung: 24. November 1965

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1959 bis Dezember 1964 im Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität zu München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon W i b e r g ,

möchte ich sowohl für die stets hilfsbereite Förderung der Arbeit als auch für die großzügige materielle Unterstützung meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Herrn Oberkonservator Dr.-Ing. Oskar S t e c h e r

danke ich sehr herzlich für viele wertvolle Anregungen und zahlreiche Diskussionen im Laufe der Arbeit.

Weiterhin schulde ich Dank Herrn Priv.-Doz. Dr. H. P. F r i t z für seine bereitwillige Unterstützung bei den spektroskopischen Untersuchungen sowie Herrn Dr. U. G. S t o l b e r g für einige wertvolle Anregungen.

Die experimentellen Arbeiten wurden sehr erleichtert durch das große Können und das technische Verständnis unseres Glasbläsermeisters, Herrn A. O c h s .

Inhaltsübersicht

<u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
<u>Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse</u>	6
1 <u>Die Produkte der Umsetzung von Siliciumtetrabromid mit Silicium bei 1200°C</u>	6
1.1 Durchführung der Reaktion, Isolierung des $(\text{SiBr}_2)_x$	6
1.2 Die flüchtigen Umsetzungsprodukte, ihre Auftrennung durch Sublimation und fraktionierte Kondensation	8
1.2.1 Die Fraktion I: Si_3Br_8	11
1.2.2 Die Fraktion II: Si_2Br_6	13
1.2.3 Die Fraktion III: Ein zweites Si_2Br_6 (Si_2Br_6 -II).	15
2 <u>Die flüchtigen Produkte aus der thermischen Behandlung des $(\text{SiBr}_2)_x$ bei 240°C</u>	20
2.1 Durchführung der Thermolyse, Untersuchung des Rückstands	20
2.2 Die Auftrennung der flüchtigen Produkte in Fraktionen, die Isolierung eines $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$	21
3 <u>Die flüchtigen Produkte aus der Umsetzung von $(\text{SiBr}_2)_x$ mit Brom</u>	26
4 <u>Die Umsetzungen von Silicium-Brom-Verbindungen mit Lithiumalanat (LiAlH_4)</u>	29
4.1 Die Umsetzung von SiBr_4 mit LiAlH_4	31
4.2 Die Umsetzung von Si_2Br_6 (Smp. 139°C) mit LiAlH_4	31
4.3 Die Umsetzung von $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ mit LiAlH_4	33
4.4 Die Umsetzung von Si_2Br_6 -II (Smp. 73 - 75°C) mit LiAlH_4	33
5 <u>Die Umsetzung von Hexabromdisilan (Si_2Br_6, Smp. 139°C) mit Aluminiumwasserstoffaminat</u>	35
6 <u>Die Untersuchung der RAMAN- und IR-Spektren der aufgefundenen Silicium-Brom-Verbindungen</u>	37
<u>Beschreibung der Versuche</u>	43
I <u>Arbeitsmethoden</u>	43
a) Sublimation und Fraktionierung im Hochvakuum	43
b) Hochvakuumapparatur nach A.STOCK	46
c) Apparatur für die Umsetzungen mit Lithiumalanatlösung und methanolische Kalilauge (Zersetzungsapparatur)	46

d)	Apparatur für die Umsetzung mit Aluminiumwasserstoff- aminat in Diäthyläther	47
II	<u>Analysenmethoden</u>	48
a)	Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN.	48
b)	Siliciumbestimmung in Form von SiO_2 durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure und Abrauchen im Quarzrohr.	49
c)	Siliciumbestimmung in Form des durch alkalische Hydro- lyse entwickelten Wasserstoffs	49
d)	Bromidbestimmung nach VOLHARD	50
1	<u>Die Produkte der Umsetzung von Siliciumtetrabromid mit Silicium bei 1200°C</u>	52
1.1	Durchführung der Reaktion.	52
	<u>Versuch 1:</u> Darstellung von $(\text{SiBr}_2)_x$ nach M.SCHMEISSER und M.SCHWARZMANN.	52
	<u>Versuch 2:</u> Abänderung des Verfahrens zur Darstellung des $(\text{SiBr}_2)_x$	57
1.2	Die flüchtigen Umsetzungsprodukte, ihre Auftrennung durch Sublimation und fraktionierte Kondensation	60
	<u>Versuch 3:</u> Auftrennung der in Versuch 1 bei der Iso- lierung des $(\text{SiBr}_2)_x$ ausgetriebenen, auf das SiBr_4 folgenden flüchtigen Produkte in Fraktionen	60
1.2.1	Die Fraktion I: Si_3Br_8	62
	<u>Versuch 4:</u> Die Isolierung von Si_3Br_8	62
1.2.2	Die Fraktion II: Si_2Br_6	64
	<u>Versuch 5:</u> Die Isolierung von Si_2Br_6	64
1.2.3	Die Fraktion III: Ein zweites Si_2Br_6 ($\text{Si}_2\text{Br}_6\text{-II}$).	67
	<u>Versuch 6:</u> Die Untersuchung der Fraktion III.	67
2	<u>Die flüchtigen Produkte aus der thermischen Behandlung des $(\text{SiBr}_2)_x$ bei 240°C</u>	73
2.1	Durchführung der Thermolyse, Untersuchung des Rückstands	73
	<u>Versuch 7:</u> Thermische Behandlung des $(\text{SiBr}_2)_x$ bei 240°C	73
2.2	Die Auftrennung der flüchtigen Produkte in Fraktionen, die Isolierung eines $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$	74

<u>Versuch 8:</u>	Auftrennung der flüchtigen Thermolyseprodukte in Fraktionen und deren Untersuchung	74
<u>Versuch 9:</u>	Fortsetzung der Thermolyse bei 240°C	78
3	<u>Die flüchtigen Produkte aus der Umsetzung von $(\text{SiBr}_2)_x$ mit Brom.</u>	79
<u>Versuch 10:</u>	Umsetzung von $(\text{SiBr}_2)_x$ mit Brom im Molver- hältnis 1 : 1 bei Zimmertemperatur.	79
<u>Versuch 11:</u>	Umsetzung von $(\text{SiBr}_2)_x$ mit Brom in Gegenwart von SiBr_4 bei 60°C.	80
4	<u>Die Umsetzung von Silicium-Brom-Verbindungen mit Lithium- alanat (LiAlH_4) in Diäthyläther</u>	82
<u>Versuch 12:</u>	Umsetzung von LiAlH_4 mit SiBr_4	82
<u>Versuch 13:</u>	Umsetzung von LiAlH_4 mit Si_2Br_6 (Smp. 139°C). . .	83
<u>Versuch 14:</u>	Umsetzung von LiAlH_4 mit Hexabromdisilan (Si_2Br_6 , Smp. 139°C) zu SiH_4	84
<u>Versuch 15:</u>	Umsetzung von LiAlH_4 mit $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ zu SiH_4	85
<u>Versuch 16:</u>	Umsetzung von LiAlH_4 mit Si_2Br_6 -II (Smp. 73 - 75°C).	86
<u>Versuch 17:</u>	Blindversuch zur Klärung der Wasserstoffent- wicklung bei den Umsetzungen mit Lithiumala- nat in der Zersetzungsapparatur	87
<u>Versuch 18:</u>	Blindversuch mit Lithiumalanat in einer abgeschmolzenen Ampulle	88
5	<u>Die Umsetzung von Hexabromdisilan (Si_2Br_6, Smp. 139°C) mit Aluminiumwasserstoffaminat.</u>	89
<u>Versuch 19:</u>	Darstellung von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$	89
<u>Versuch 20:</u>	Umsetzung von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$ mit Lithiumhydrid. . . .	90
<u>Versuch 21:</u>	Umsetzung von Hexabromdisilan (Si_2Br_6 , Smp. 139°C) mit dem Gemisch der Aluminium- wasserstoffamine.	91
	<u>Zusammenfassung.</u>	93
	<u>Literaturverzeichnis</u>	101
	<u>Anhang: Abbildungen</u>	

Einleitung und Aufgabenstellung

Durch Umsetzung von fein gepulvertem Silicium mit Silicium-tetrabromid bei 1200°C im Hochvakuum erhielten M. SCHMEISSER und M. SCHWARZMANN ^{1) 2)} eine spröde Substanz von kolophoniumartiger Beschaffenheit, deren Zusammensetzung der Summenformel $(\text{SiBr}_2)_x$ entsprach. Sie bezeichneten diese Verbindung zwar als Silicium(II)-bromid, formulierten sie jedoch als eine Verbindung des vierwertigen Siliciums mit Kettenstruktur. $(\text{SiBr}_2)_x$ weist eine Reihe von Eigenschaften auf, die es unwahrscheinlich machen, daß es sich um eine Verbindung mit Si-Si-Ketten, und damit um ein Derivat des vierwertigen Siliciums handelt. Zum Beispiel ergab der Versuch, $(\text{SiBr}_2)_x$ in benzolischer Lösung zu SiBr_4 zu bromieren, eine große Menge einer weißen kristallinen Substanz, die sich als p-Dibrombenzol erwies. $(\text{SiBr}_2)_x$ hatte also die Bromierung von Benzol katalysiert, die ohne Katalysator nicht so rasch und glatt verläuft.

Dieses Verhalten legte die Vermutung nahe, es könne sich beim $(\text{SiBr}_2)_x$ doch um eine Verbindung des zweiwertigen Siliciums handeln. Auf jeden Fall mußte $(\text{SiBr}_2)_x$ bei der Reaktion von Brom und Benzol ebenso gewirkt haben, wie beispielsweise Aluminiumbromid (AlBr_3), d.h. es mußte Lücknereigenschaften aufweisen.

Im Anschluß an die Diplomarbeit von I. MÖLTER ³⁾ sollte weiteres Material über die Konstitution des $(\text{SiBr}_2)_x$ gesammelt werden. Dazu erschien es zweckmäßig, als Vergleichsmaterial Silicium-Brom-Verbindungen darzustellen, die wirklich Si-Si-Bindungen enthielten, weil man die Auffassung beweisen wollte, daß im $(\text{SiBr}_2)_x$ keine Si-Si-Bindungen vorliegen. In erster Linie kam dafür Si_2Br_6 in Frage und Si_3Br_8 . Diese Verbindungen waren in der Literatur nicht ausreichend beschrieben. Das hatte sich gezeigt, als I. MÖLTER ³⁾ eine von W. ROMACHER aus Silicium und Kupfer(I)-bromid (CuBr) dargestellte kristalline Substanz als Si_2Br_6 analysierte. Diese Substanz hatte nämlich einen Schmelzpunkt von $120 - 130^{\circ}\text{C}$, während in der Literatur - wenn überhaupt - 95° angegeben werden, wie die folgende Übersicht zeigt.

1) M. SCHMEISSER, M. SCHWARZMANN, Z. Naturf. 11b, 278 (1956).

2) M. SCHWARZMANN, Diss. München 1956.

3) I. MÖLTER, Diplomarbeit München 1959.

Von der frühesten Erwähnung einer mehrgliedrigen Silicium-Brom-Verbindung berichtet A.STOCK ⁴⁾. Durch Bromierung eines Silangemisches - gewonnen aus Magnesiumsilicid und Salzsäure - erhielt R.MAHN ⁵⁾ 1869 eine kristalline Verbindung mit dem Schmelzpunkt 89°C, der er die Zusammensetzung Si_2Br_5 oder $\text{Si}_2\text{Br}_5\text{H}$ zuschrieb. A.STOCK vermutete, daß diese Verbindung identisch sei mit einer 1910 von A.BESSON und L.FOURNIER ⁶⁾ erhaltenen Substanz mit dem Schmelzpunkt von 95°C, der sie die Zusammensetzung Si_2Br_6 zuschrieben. Sie setzten Silicobromoformdampf (HSiBr_3) der stillen elektrischen Entladung aus und isolierten aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation und Sublimation unter vermindertem Druck drei Verbindungen folgender Zusammensetzung: Si_2Br_6 (Smp. 95°C, Sdp. 265°C), Si_3Br_8 (Smp. 133°C) und $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ (Smp. 185°C unter Zersetzung).

Schon vierzig Jahre früher hatten C.FRIEDEL ⁷⁾, bzw. C.FRIEDEL und A.LADENBURG ⁸⁾ durch Umsetzung von Si_2J_6 mit Brom in Schwefelkohlenstoff eine Verbindung mit der Zusammensetzung Si_2Br_6 dargestellt, von der sie jedoch nur einen ungefähren Siedepunkt (ca. 240°C), aber keinen Schmelzpunkt angeben konnten. Mit Alkali entwickelte diese Substanz die für Si_2Br_6 berechnete Wasserstoffmenge.

Nach H.MOISSON und L.HOLT ⁹⁾ soll bei der Umsetzung von Vanadiumsilicid mit Brom neben den Verbindungen VBr_3 und VO_2Br_3 auch Si_2Br_6 entstehen und nach Abtrennung der übrigen Reaktionsprodukte als gelblicher Rückstand übrig bleiben.

Auf der Suche nach einer befriedigenden Darstellungsweise für Hexabromdisiloxan ($\text{Br}_3\text{Si-O-SiBr}_3$) setzten 1937 W.C.SCHUMB und C.H.KLEIN ¹⁰⁾ Calciumsilicid (CaSi_2) bei 180 - 200°C im Sauerstoff-

4) A.STOCK, Ber. 50, 1739 (1917).

5) R.MAHN, Jenaische Z. Med. Naturw. 2, 158 (1869).

6) A.BESSON, L.FOURNIER, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 151, 1055 (1910)

7) C.FRIEDEL, Bull. Soc. Chim. Fr. [2] 16, 244 (1871).

8) C.FRIEDEL, A.LADENBURG, Ann. Chim. Phys. [5] 19, 404 (1880),

L. Ann. 203, 253 (1880).

9) H.MOISSON, L.HOLT, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 135, 78 (1902).

10) W.C.SCHUMB, C.H.KLEIN, J. Am. Chem. Soc. 59, 261 (1937).

strom mit Brom um. Aus dem Reaktionsgemisch erhielten sie durch Destillation im Vakuum bei 140°C in fast quantitativer Ausbeute Hexabromdisilan (Si_2Br_6). Ein Schmelzpunkt wird in dieser Veröffentlichung nicht angegeben. W.C.SCHUMB beschreibt das Verfahren gemeinsam mit K.E. REATH ausführlich in den Inorganic Synthesis ¹¹⁾. Hier wird ein Schmelzpunkt von 95°C angegeben, wobei nicht klar ersichtlich ist, ob er bestimmt oder nur aus der Literatur entnommen wurde. Eine Fußnote weist dabei auf die Veröffentlichung von C.FRIEDEL und A.LADENBURG ⁸⁾ hin. Dabei muß es sich jedoch um einen Druckfehler handeln, denn offensichtlich ist die Veröffentlichung von A.BESSON und L.FOURNIER ⁶⁾ gemeint.

1955 setzten N.S.NAMETKIN, A.V.TOPCHIEV und L.I.KARTASCHewa ¹²⁾ Propylbromid ($\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$) und Butylbromid ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$) bei 340°C unter Stickstoff mit einer Mischung von Silicium und Kupfer im Verhältnis 4 : 1 um. In erster Stufe entstand dabei Propylen bzw. Butylen und Bromwasserstoff. Dieser trat dann in Gegenwart von Kupfer mit dem Silicium in Reaktion. Dabei bildeten sich neben SiBr_4 und SiBr_3H als Hauptprodukten unter anderem auch 3 - 5 % Si_2Br_6 . Es handelte sich also praktisch um die von Kupfer katalysierte Umsetzung von Silicium mit Bromwasserstoff.

M.SCHMIDTSSER und M.SCHWARZMAN ^{1) 2)} gaben an, bei der Darstellung von $(\text{SiBr}_2)_x$ entstehe als einziges Nebenprodukt Si_2Br_6 . Ebenso soll bei der Thermolyse des $(\text{SiBr}_2)_x$ oberhalb 200°C ausschließlich Si_2Br_6 als flüchtiges Zersetzungsprodukt auftreten, das "auf Grund des Schmelzpunktes und von Analysen identifiziert wurde." ²⁾

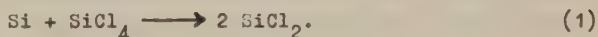
An diese Untersuchungen knüpft die vorliegende Arbeit an. Für die ursprünglich geplanten Untersuchungen des $(\text{SiBr}_2)_x$ war dessen Darstellung notwendig, die gleichzeitig zumindest die Verbindung Si_2Br_6 liefern mußte.

11) W.C.SCHUMB, Inorg. Synth. Bd. II, S. 98.

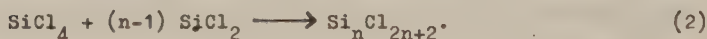
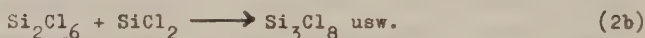
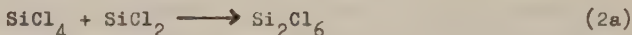
12) N.S.NAMETKIN, A.V.TOPCHIEV, L.I.KARTASCHewa, Ber. Akad. Wissensch. USSR 101, 885 (1955).

Es war aber nicht recht einzusehen, weshalb bei der Umsetzung von Siliciumtetrabromid mit Silicium bei 1200°C, die zu $(\text{SiBr}_2)_x$ führt, ausschließlich Si_2Br_6 als Nebenprodukt auftreten sollte.

1953 haben H.SCHÄFER und J.NICKL ¹³⁾ an Hand von statischen Gleichgewichtsmessungen die Existenz eines monomeren, gasförmigen SiCl_2 bei der Reaktion von Silicium mit Siliciumtetrachlorid bei 1100 bis 1300°C nachgewiesen:



Das veranlaßte H.SCHÄFER ¹⁴⁾ zu der Annahme, daß die Bildung höherer Chlorsilane bei entsprechenden Temperaturen mit anschließendem Abschrecken über SiCl_2 als Zwischenprodukt verläuft nach folgendem Reaktionsschema:



Eine Bestätigung für diesen Mechanismus auch bei niedrigeren Temperaturen erbrachten E.WIBERG, O.STECHER und W.ROMACKER ¹⁵⁾. Bei der Umsetzung von Silicium mit Chlor zwischen 250 und 300°C in Anwesenheit von Metallchloriden der ersten und zweiten Hauptgruppe erhielten sie neben SiCl_4 immer auch höhere Chlorsilane (Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8). Durch Zumischen von SiCl_4 zum Chlor ließ sich der Prozentsatz an höheren Chlorsilanen steigern. Bei Verwendung von Berylliumchlorid (BeCl_2) als Katalysator und durch Zumischen von sehr viel SiCl_4 zum Chlor konnte erreicht werden, daß sich im Endprodukt weniger SiCl_4 befand als eingesetzt worden war. Damit war bewiesen,

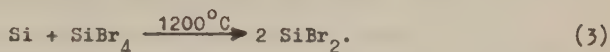
13) H.SCHÄFER, J.NICKL, Z. anorg. allg. Ch. 274, 250 (1953).

14) H.SCHÄFER, Z. anorg. allg. Ch. 274, 265 (1953).

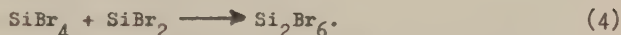
15) W.ROMACKER, Diplomarbeit München 1962.

daß sich die höheren Chlorsilane aus SiCl_4 bildeten, und das war wiederum nur durch Synthese mit SiCl_2 nach Gleichung (2) möglich. Die Umsetzung von Silicium und Chlor mußte also zunächst zu SiCl_2 geführt haben.

In Analogie zu diesen Reaktionen muß man annehmen, daß die Umsetzung von Silicium mit Siliciumtetrabromid bei 1200°C zu monomerem SiBr_2 führt:



Dieses hat in der Abschreckzone zwei Möglichkeiten zur Reaktion, entweder Zusammenlagerung unter Selbstbindung zu $(\text{SiBr}_2)_x$ oder Umsetzung mit SiBr_4 zu Si_2Br_6 :



Wenn diese Vorstellungen richtig sind, dann ist es allerdings nicht einzusehen, warum die Reaktion beim Si_2Br_6 stehen bleiben sollte. Dieses müßte - wenn auch in geringerem Maße - zu Si_3Br_8 und vielleicht auch zu $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ weiterreagieren.

Für die vorliegende Arbeit ergaben sich aus diesen Überlegungen folgende Aufgaben:

1. Von den höheren Bromsilanen waren zumindest die Verbindungen Si_2Br_6 und Si_3Br_8 darzustellen und zu charakterisieren, um Vergleichsmaterial für die geplanten Untersuchungen am $(\text{SiBr}_2)_x$ zu gewinnen.
2. Die Darstellung von $(\text{SiBr}_2)_x$ war nach den Angaben von M. SCHWEISSER und M. SCHWARZMANN durchzuführen und das Nebenprodukt darauf hin zu untersuchen, ob es wirklich reines Si_2Br_6 war, oder ob daneben noch andere Verbindungen vorlagen.

1 Die Produkte der Umsetzung von Siliciumtetrabromid mit
Silicium bei 1200°C

1.1 Durchführung der Reaktion, Isolierung des $(\text{SiBr}_2)_x$

Nach den Angaben von M.SCHWARZMANN ²⁾ wurde $(\text{SiBr}_2)_x$ im Hochvakuum dargestellt durch Überleiten von Siliciumtetrabromiddampf über Silicium-Pulver bei 1200°C (Versuch 1). Das Rohprodukt schied sich an den gekühlten Stellen des verwendeten Pythagorasrohrs ab, während nicht umgesetztes SiBr_4 und ein Teil der flüchtigen Reaktionsprodukte in einer vorgelegten Falle aufgefangen wurden. Aus dem Rohr mußte das Rohprodukt im trockenen Stickstoffstrom mit fächelnder Flamme herausgeschmolzen werden, ehe man es zur weiteren Aufarbeitung in Lösung bringen konnte.

Bei der Isolierung des $(\text{SiBr}_2)_x$ aus dem Reaktionsgemisch wurde die Reihenfolge gegenüber der Vorschrift von M.SCHWARZMANN ²⁾ geändert. Während dieser zuerst alle flüchtigen Bestandteile austrieb und anschließend zum Filtrieren in Benzol löste, lösten und filtrierten wir zuerst, um anschließend Lösungsmittel und flüchtige Reaktionsprodukte in einem Arbeitsgang austreiben zu können. Bei dieser Reihenfolge erwies sich die Verwendung von Benzol als ungünstig, da - wie sich später herausstellte - eines der Reaktionsprodukte mit Benzol zu reagieren vermag (vgl. S. 16).

Bei der Suche nach einem besser geeigneten Lösungsmittel probierten wir elementares Brom und Siliciumtetrabromid aus. Brom erwies sich als ungeeignet, da es sich bei Zimmertemperatur nur teilweise abziehen ließ und bei höheren Temperaturen mit $(\text{SiBr}_2)_x$ reagierte.

Das ideale Lösungsmittel wurde in Siliciumtetrabromid gefunden, dessen Handhabung zwar etwas schwierig war, mit dem aber die besten Ergebnisse erzielt wurden.

2) M.SCHWARZMANN, Diss. München 1956.

Die filtrierte Lösung enthielt neben $(\text{SiBr}_2)_x$ noch einen Teil der flüchtigen Reaktionsprodukte. Sie wurden durch langsames Erwärmen im Hochvakuum bis etwa 160°C zusammen mit dem Lösungsmittel ausgetrieben und in Kühlfallen kondensiert. Anschließend wurde noch kurze Zeit bis auf 220°C erhitzt, um die letzten Reste auszutreiben. Der Rückstand war das reine bernsteinfarbene $(\text{SiBr}_2)_x$, das beim Abkühlen glasig erstarrte und bei der Temperatur der flüssigen Luft so spröde wurde, daß es beim Schütteln des Gefäßes in kleine Stücke zersprang. Es war eine kolophoniumartige Substanz, die bei etwa 150°C weich und zähflüssig wurde. Sie rauchte an feuchter Luft (Bildung von Bromwasserstoffnebeln). Bei Ausschluß von Feuchtigkeit war $(\text{SiBr}_2)_x$ beständig. Es löste sich gut in Benzol, Siliciumtetrabromid und Brom, mit dem es jedoch unter Bildung flüchtiger Substanzen reagierte. Bei Umsetzung mit methanolischer Kalilauge ergab es die zu erwartende Menge Wasserstoff.

Einwaage	Wasserstoff
192,8 mg	gef.: 1,00 mMol
	ber.: 1,02 mMol

Die Verwendung von SiBr_4 als Lösungsmittel und die Tatsache, daß man brauchbare Verschmelzungen von Pythagorasrohren mit Duranglas herstellen kann, boten die Möglichkeit, den Versuch einfacher zu gestalten und direkt zu einer für die Filtration geeigneten Lösung der Reaktionsprodukte in SiBr_4 zu kommen (Versuch 2).

Das Ende des Rohrs wurde dazu mit einem Duranschliff mit Ablaufspitze verschmolzen, der in die Schliffhülse des Auffanggefäßes paßte. Während der Reaktion floß das zähflüssig anfallende Rohprodukt in den Glasfortsatz und konnte von hier mit vorsichtig fächernder Flamme in das Auffanggefäß weiter befördert werden.

Die zum Lösen erforderliche Menge SiBr_4 war von vornherein mit der für die Reaktion benötigten in die Apparatur eingeführt worden und brauchte nach Abbrechen der Reaktion und Erkalten des Rohrs nur

noch in das Rohr destilliert zu werden. Dabei wurden alle im Rohr zurückgebliebenen Reaktionsprodukte mit in das Auffanggefäß gespült. Dieses enthielt also jetzt alle Reaktionsprodukte und das für die Filtration erforderliche Lösungsmittel. Die Filtration schloß sich unmittelbar an, ohne daß die hydrolyseempfindlichen Substanzen mit Luftfeuchtigkeit in Berührung gekommen wären. Damit war nicht nur eine Vereinfachung des Verfahrens verbunden, sondern auch eine Verbesserung, weil die Gefahr einer Hydrolyse ausgeschlossen war.

Bei den Versuchen 1 und 2 hatte es sich gezeigt, daß es ziemlich schwierig war, die Austreibungstemperatur zu finden, welche die restlose Entfernung der flüchtigen Produkte garantierte, ohne zur Zersetzung des $(\text{SiBr}_2)_x$ zu führen. In Versuch 1 war die Temperatur nach längerem Erhitzen auf 160°C noch kurze Zeit auf 220°C gesteigert worden. Dabei wurde ein Rückstand erhalten, der fast genau der Formel $(\text{SiBr}_2)_x$ entsprach. Eine leichte Verfärbung nach Orange ließ jedoch befürchten, daß die Zersetzung doch schon begonnen hatte. Bei Versuch 2 war deshalb versucht worden, die flüchtigen Produkte durch Austreiben bei 190°C über mehrere Stunden hinweg restlos zu entfernen. Eine alkalische Hydrolyse ergab danach einen um 6 % zu niedrigen Wasserstoffwert, was etwa 9 % noch enthaltenem Si_2Br_6 entsprach. Spätere Untersuchungen ergaben, daß bei 240°C schon weitgehende Thermolyse eintrat (vgl. Versuch 7).

1.2 Die flüchtigen Umsetzungsprodukte, ihre Auftrennung durch Sublimation und fraktionierte Kondensation

Aus dem $(\text{SiBr}_2)_x$ -Rohprodukt waren mit dem Lösungsmittel auch alle flüchtigen Reaktionsprodukte ausgetrieben worden. Sie befanden sich in der 0° -Falle (Versuch 1), und zeigten ihre Uneinheitlichkeit schon dadurch, daß sie in Form eines Gemisches von farblosen Kristallen und einer hochviskosen Flüssigkeit vorlagen.

Die verschiedenen Verbindungen, die dieses Gemisch bildeten, konnten nur aus Silicium und Brom bestehen. Es mußte sich also um verschiedene Glieder der homologen Reihe der Bromsilane $(\text{Si}_n\text{Br}_{2n+2})$

handeln, die sich in ihrem Molekulargewicht jeweils um eine SiBr_2 -Einheit und damit um den Wert 188 unterscheiden. Solch großen Unterschieden im Molekulargewicht mußten große Flüchtigkeitsunterschiede entsprechen. Die Trennung der einzelnen Glieder voneinander sollte demzufolge keine Schwierigkeiten bereiten.

Es stellte sich nun die Aufgabe, für das vorliegende Gemisch hydrolyseempfindlicher Substanzen ein Trennungsverfahren zu entwickeln, das völligen Luft- und Feuchtigkeitsausschluß garantierte. Deshalb konnten die üblichen Verfahren der Destillation nicht angewendet werden.

Zu Hilfe kamen Trockenschränke der Firma Memmert (Schwabach), die zwei seitliche Belüftungsöffnungen aufwiesen. Sie boten die Möglichkeit, Gefäße im Innern mit einer Glasrohrverbindung durch eine dieser Öffnungen mit der Hochvakuumapparatur zu verbinden. Sublimationen aus einem Heizschrank heraus hatten dadurch, daß alle Rohrleitungen allseitig erhitzt und somit auf gleicher Temperatur mit dem Ausgangsgefäß gehalten wurden, den großen Vorteil, daß es nirgends zu unerwünschten Kondensationen und Verstopfungen kommen konnte, zumal dann, wenn man das Auffanggefäß unmittelbar an die Außenwand des Heizschanks setzte. So wurden zunächst unter allmählicher Temperatursteigerung Sublimationen auf Rückstand bis zu bestimmter Endtemperatur durchgeführt.

Bald zeigte es sich, daß auch fraktionierte Kondensation notwendig war. Das konnte dadurch erreicht werden, daß man die erste Falle mit in den Trockenschrank einbaute. Sie konnte auf einer Temperatur gehalten werden, die sich von der des Heizschanks unterschied, indem man sie mit einem Mantelgefäß umgab, durch welches Kühlflüssigkeit aus einem Umlaufthermostaten strömte. Diese wurde durch Schlauch- oder Glasrohrverbindungen bei der zweiten Öffnung des Heizschanks herein- und herausgeführt.

An die Stelle von Hähnen und Schliffen traten bei den Fraktionierapparaturen Abschmelzstellen und Zerschlagventile. Die Proben für die Bestimmung des Schmelzpunktes oder für Analysen und Umset-

zungen wurden in Abschmelzröhrchen entnommen. Auf diese Weise konnten die Substanzen gehandhabt werden und oberhalb Zimmertemperatur sublimiert und fraktioniert werden, ohne jemals mit der Luftfeuchtigkeit in Berührung zu kommen.

Dieses Verfahren war zwar umständlich und zeitraubend, es hatte aber große Vorteile. Die Verwendung von Abschmelzstellen und Zerschlagventilen machte Hähne und Schliffe überflüssig. Die Substanzen kamen somit nie mit Schliff Fett in Berührung. Da die Apparaturen vor jedem Arbeitsgang mit Trimethylchlorsilandampf (Me_3SiCl) getrocknet wurden, waren die letzten Feuchtigkeitsreste - die sog. Wasserhaut - entfernt. Die Schmelzpunktsproben kamen in evakuierten Abschmelzröhrchen zur Untersuchung, ohne mit der Luftfeuchtigkeit in Berührung gekommen zu sein. Sie konnten nach der Bestimmung im trockenen Stickstoffstrom wieder in die Apparatur eingeführt werden und gingen nicht verloren.

Mit diesen Methoden wurde die Auftrennung der Nebenprodukte vorgenommen (Versuch 3, vgl. Schema 1, S. 61). Da der schwerstflüchtige Anteil durch Sublimation auf Rückstand am leichtesten zugänglich war, wurde zunächst versucht, bei welcher Temperatur ein Rückstand in zur Untersuchung ausreichender Menge gewonnen werden konnte. Beim Austreiben bis 200° bzw. bis 140°C blieben so geringe Mengen zurück, daß auf eine Untersuchung verzichtet werden mußte. Beim Austreiben bis 80°C wurde dagegen eine Rückstandsfraction gewonnen, die etwa $1/10$ der Gesamtmenge ausmachte (Fraktion I, r 80^+). Durch gleichzeitig durchgeführte fraktionierte Kondensation bei 40°C und - im nächsten Arbeitsgang - bei 65°C wurde eine Mittelfraktion erhalten (Fraktion II, a 80, k 65). Die Substanzmengen, welche die 40° -Fälle bzw. die 65° -Fälle passiert hatten (p 40 bzw. p 65) wurden zur Fraktion der flüchtigsten Bestandteile vereinigt (Fraktion III).

Die drei erhaltenen Hauptfraktionen hatten völlig verschiedene Schmelzbereiche, wie die folgende Tabelle zeigt:

-
- ⁺) r 80 bedeutet Rückstand bei 80°C
a 80 bedeutet ausgetrieben bei 80°C
k 65 bedeutet kondensiert bei 65°C
p 40 bedeutet passierte 40°C .

Fraktion	Bezeichnung	Aussehen	Schmelzbereich
Fraktion I	r 80	weiße Kristalle	32 - 49°C
Fraktion II	a 80, k 65	weiße Kristalle	120 - 135°C
Fraktion III	p 40, k 0	weiße Kristalle	70 - 90°C
	+ p 65, k 0		

Tabelle 1

Die flüchtigen Nebenprodukte der $(\text{SiBr}_2)_x$ -Darstellung hatten sich durch Sublimation auf Rückstand bei bestimmter Temperatur verbunden mit fraktionierter Kondensation in verschiedene Fraktionen zerlegen lassen. Damit war bereits bewiesen, daß bei der Umsetzung von Silicium mit Siliciumtetrabromid bei 1200°C nicht nur ein einziges flüchtiges Produkt - nämlich Si_2Br_6 - entstanden sein konnte.

Diese Fraktionen wurden im folgenden daraufhin untersucht, welche Verbindungen ihren Hauptbestandteil bildeten (Versuch 4 - 6).

1.2.1 Die Fraktion I: Si_3Br_8

Als erste wurde die schwerstflüchtige Hauptfraktion aufgearbeitet (Versuch 4). Der beim Austreiben bis 80°C gewonnene Rückstand (r 80) ließ sich bei 130°C vollständig verflüchtigen und bei 80°C kondensieren. Durch Wiederholung dieser Operation gelangte man zu einer weißen kristallinen Substanz mit einem Schmelzpunkt von 45 - 47°C. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung Si_3Br_8 .

	M.G.	Si-Si/Kol	% Br	Smp.
gef.:	690,7	1,91 [†])	87,7	45 - 47°C
ber.:	723,5	2,00	88,4	

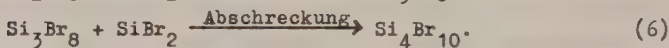
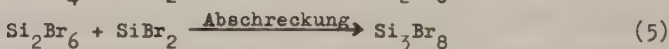
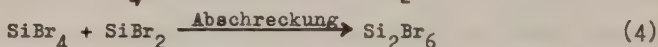
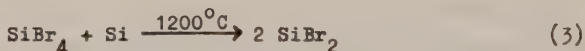
[†]) berechnet aus der bei der alkalischen Hydrolyse entwickelten Wasserstoffmenge

Die Verbindung ist feuchtigkeitsempfindlich und raucht an feuchter Luft unter Bildung von Bromwasserstoff. Sie löst sich gut Benzol, Diäthyläther und Siliciumtetrabromid.

Aus den Nebenprodukten der $(\text{SiBr}_2)_x$ -Darstellung läßt sich also Si_3Br_8 gewinnen, wenn man alles bis 80°C flüchtige austreibt und den Rückstand wiederholt fraktioniert, wobei bis 130°C ausgetrieben und zweckmäßigerweise bei $90 - 95^\circ\text{C}$ kondensiert wird. Es ist in der Größenordnung von 1/10 aller flüchtigen Produkte enthalten.

Diese Verbindung ist bisher noch nicht beschrieben worden. A.BESSON und L.FOURNIER ⁶⁾ führen zwar eine Verbindung der Zusammensetzung Si_3Br_8 an, jedoch hatte diese einen Schmelzpunkt von 133°C und konnte demzufolge nicht mit der aufgefundenen identisch sein.

Mit der Isolierung von Si_3Br_8 aus dem Gemisch der flüchtigen Nebenprodukte der $(\text{SiBr}_2)_x$ -Darstellung wurde nicht nur bestätigt, daß Si_2Br_6 nicht das einzige flüchtige Produkt der Umsetzung von Silicium mit Siliciumtetrabromid bei 1200°C ist, darüber hinaus waren das Auftreten dieser Verbindung und das Verhältnis ihres Anteils zur Gesamtmenge eine starke Stütze für den angenommenen Reaktionsmechanismus:



Bei dieser Reihenfolge von Bildungsreaktionen war zu erwarten, daß die Verbindungen mit zunehmender Kettenlänge in immer geringerem Maße im Reaktionsgemisch auftreten würden. Die Tatsache, daß Si_3Br_8 nur etwa zu 10 % in den flüchtigen Reaktionsprodukten ent-

6) A.BESSON, L.FOURNIER, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 151, 1055 (1910).

halten war, stimmte damit überein, aber auch das Auftreten von Rückständen bei 140 und 200°C in Versuch 3, die auf das Vorliegen von $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ und möglicherweise noch höheren Verbindungen hinwiesen. Sie lagen jedoch in so geringer Menge vor, daß eine Untersuchung nicht in Frage kam.

1.2.2 Die Fraktion II: Si_2Br_6

In der Reihe der Bromsilane war zwischen Si_3Br_8 und SiBr_4 nur noch ein Glied zu erwarten: Si_2Br_6 . Diese Verbindung war von besonderem Interesse, da zwischen den Literaturangaben und Versuchsergebnissen in unserem Arbeitskreis Diskrepanzen aufgetreten waren.

Soweit in der Literatur Angaben über den Schmelzpunkt dieser Verbindung vorlagen ^{2) 6) 11)}, lauteten sie übereinstimmend auf 95°C. I.MÖLTER ³⁾ hatte dagegen für eine von W.ROMACKER aus Silicium und Kupfer(I)-bromid bei 280 - 300°C dargestellte Substanz mit einem Schmelzbereich von 120 - 130°C die auf Si_2Br_6 stimmenden Analysenwerte - vor allem die berechnete Wasserstoffmenge - erhalten. Außerdem waren bei Versuch 3 merkwürdigerweise zwischen Si_3Br_8 und SiBr_4 zwei Fraktionen aufgetreten mit deutlich verschiedenen Schmelzbereichen: 120 - 135°C (Fraktion II) und 70 - 90°C (Fraktion III).

Die Untersuchungen wurden mit Fraktion II (a 80, k 65) mit dem Schmelzbereich 120 - 135°C fortgesetzt (Versuch 5). Eine Fraktionierung über eine 80°-Falle ergab fast keine Kondensation bei dieser Temperatur und berechtigte zu der Annahme, daß Si_3Br_8 restlos entfernt worden war. Bei einer weiteren Fraktionierung wurde die Substanz bei 50°C kondensiert, bei den darauf folgenden bei 65°C. Da SiBr_4 schon bei Zimmertemperatur einen Dampfdruck von 10 Torr hat, war es unmöglich, daß es im Kondensat enthalten war. Nichts-

2) M.SCHWARZMANN, Diss. München 1956.

3) I.MÖLTER, Diplomarbeit München 1959.

6) A.BESSON, L.FOURNIER, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 151, 1055 (1910).

11) W.C.SCHUMB, Inorg. Synth. Bd. II, S. 98.

destoweniger war kein Produkt mit scharfem Schmelzpunkt zu erreichen, es zeigte sich vielmehr auch hier, daß zwischen dieser Substanz und SiBr_4 eine weitere flüchtige, kristalline Substanz enthalten war, deren Auftreten unerwartet war. Ihre restlose Abtrennung war durch Fraktionierung nicht zu erreichen.

Eine Beobachtung half hier weiter. Wenn man SiBr_4 im Hochvakuum bei Zimmertemperatur von den kristallgemischen abzog, so wurde immer eine kleine Menge kristalliner Substanz mitgeschleppt. Dies war selbst noch beim Abziehen über eine O° -Falle der Fall. Die Hoffnung, daß dieses Mitschleppen nicht bei allen Verbindungen in gleichem Maße erfolgen würde, erfüllte sich. Darauf ließ sich eine Trennungsmethode aufbauen, die als "destillative Extraktion" bezeichnet wurde. Dabei wurde eine gewisse Menge SiBr_4 in einem geschlossenen System im Hochvakuum immer wieder zwischen dem Gefäß, das die noch verunreinigte Substanz enthielt und einer zum Rückdestillieren eingerichteten Vorlage hin und her destilliert. Die Destillation in die Vorlage erfolgte aus dem Heizschrank heraus unter Vermeidung jeglicher Dephlegmation, wobei eine kleine Menge der Substanz mitgeschleppt wurde. Anschließend wurde das SiBr_4 wieder zurückdestilliert, diesmal jedoch über eine kleine Austauscherkolonne, so daß die mitgeschleppte Substanz in der Vorlage zurückblieb (vgl. Abb. 12).

Durch häufige Wiederholung dieser Operation (20 bis 30 mal) ließ sich in der Vorlage eine größere Menge eines Produktes ansammeln, das weniger verunreinigt war, als das Ausgangsprodukt, während sich die Verunreinigung im Rückstand anreicherte. Nach vier Reihen von Extraktionen wurde schließlich ein Produkt mit dem Schmelzpunkt 139°C ($138,8 - 139,5^\circ\text{C}$) als Extrakt erhalten. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung Si_2Br_6 :

	M.G.	% Si	Si-Si/Mol	% Br	Smp.
gef.:	541,9	9,97	0,969	89,0	139°C
	518,7	9,69	0,986	88,5	
	518,8		1,06		
ber.:	535,6	10,48	1,000	89,5	

Es ist eine farblose kristalline Substanz, die an feuchter Luft raucht unter Bildung von Bromwasserstoffnebeln. Die Verbindung ist gut löslich in Benzol, Diäthyläther und Siliciumtetrabromid. Bei 98 - 100°C erfährt sie einen Modifikationswandel, der sich dadurch bemerkbar macht, daß die erstarrte Schmelze unterhalb dieser Temperatur undurchsichtig weiß und oberhalb glasig durchsichtig ist. Besonders deutlich tritt diese Erscheinung beim Abkühlen der Schmelze auf. Bei Zimmertemperatur kondensiert Si_2Br_6 in wohlausgebildeten glasklaren Kristallen, während es sich bei 75°C in ganz anderer Form flach an der Wand des Gefäßes niederschlägt.

1.2.3 Die Fraktion III: Ein zweites Si_2Br_6 ($\text{Si}_2\text{Br}_6\text{-II}$)

Bei der Isolierung des Si_2Br_6 (Smp. 139°C) hatte es sich herausgestellt, daß im Gemisch der flüchtigen Reaktionsprodukte noch eine weitere kristalline Substanz enthalten war, die in ihrer Flüchtigkeit zwischen Si_2Br_6 und SiBr_4 lag und deren Auftreten wir uns nicht zu erklären vermochten. Ihrer Isolierung und der Aufklärung ihrer Zusammensetzung galt als nächstes unser Interesse.

Es war zu erwarten, daß sie in größerer Menge in Fraktion III aus Versuch 3 enthalten war. Mit einer geringen Menge dieser Fraktion wurde deshalb eine orientierende Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt. Sie ergab ein Molekulargewicht in der Größenordnung von 550. Die Wasserstoffentwicklung bei der alkalischen Hydrolyse lag weit unter dem Wert für Si_2Br_6 , dem niedrigsten, der bei einer mehrgliedrigeren Silicium-Brom-Verbindung zu erwarten war.

Bei der Isolierung erwies sich erwartungsgemäß die Abtrennung des schwererflüchtigen Si_2Br_6 (Smp. 139°C) als äußerst schwierig. In vier Reihen von fraktionierten Kondensationen wurde eine Substanz mit einem Schmelzpunkt von 73 - 75°C gewonnen. Die Analyse der Verbindung ergab folgende Werte:

	M.G.	% Si	% Br	Smp.
gef.:	524,7	9,89	87,9	73 - 75°C
	534,1	10,00	89,9	
			89,6	
ber. f. Si ₂ Br ₆ :	535,6	10,48	89,52	

Diese Analysenwerte stimmen mit den für Si₂Br₆ berechneten überein. Damit war die Existenz einer zweiten Verbindung dieser Zusammensetzung nachgewiesen. Sie wird im folgenden zur Unterscheidung von der schwererflüchtigen als Si₂Br₆-II bezeichnet.

In ihren chemischen Eigenschaften zeigt sie in einigen Punkten Ähnlichkeit mit den normalen Bromsilanen. So weist sie dieselbe Hydrolyseempfindlichkeit auf und raucht an feuchter Luft.

Stark abweichend war das Verhalten gegenüber methanolischer Kalilauge und gegenüber Benzol. Bei der Hydrolyse mit methanolischer Kalilauge entwickelte sich kein Wasserstoff. Während die Benzollösungen der übrigen Verbindungen gegen Licht beständig sind, schied sich aus einer Lösung des Si₂Br₆-II in Benzol am Tageslicht langsam, im intensiven Licht einer Quecksilberdampf Lampe in kurzer Zeit ein dunkelbrauner, voluminöser flockiger Niederschlag ab. Von dieser braunen Substanz konnte man das Benzol und das Si₂Br₆-II wieder abziehen. Als Rückstand blieben einige Milligramm einer dunklen Schmiere. Das Benzol war gelblich verfärbt. Diese Färbung verschwand nach einigen Tagen und machte einer violett-blauen Platz. Das Si₂Br₆-II war ebenfalls gelblich gefärbt. Es konnte jedoch durch einige Sublimationen wieder rein weiß erhalten werden und zeigte dann denselben Schmelzpunkt wie vorher.

Mit der Isolierung zweier Verbindungen, die beide der Formel Si₂Br₆ entsprachen, war eine bisher noch nicht bekannte Art der Isomerie entdeckt. Es muß sich dabei um einen Unterschied in den

Bindungsbeziehungen der Atome untereinander handeln, denn mit den normalen Bindungsvorstellungen läßt sich nur eine (äthanisologe) Verbindung der Zusammensetzung Si_2Br_6 formulieren. Bei einer dazu isomeren Verbindung müssen die Bindungsbeziehungen anderer Art sein.

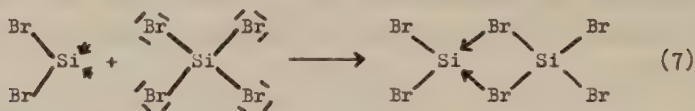
Das Äthan auf das Methan zurückzuführen gelang A.KEKULÉ mit seiner Valenz- und Selbstverkettungslehre. Sie führte zum Verständnis der Zusammensetzung einer großen Zahl von Verbindungen vor allem in der organischen, aber auch in der anorganischen Chemie. Man stieß aber bald auf Grenzen. Es ließen sich nicht alle Verbindungen damit ableiten.

Da man dazu neigt, möglichst alle Erscheinungen mit einem Prinzip zu erklären, suchte man nach einer neuen, umfassenden Erklärung. 1893 trat A.WERNER mit seiner Koordinationslehre hervor, die man vereinfacht so formulieren kann, daß es nicht nur ein Zusammentreten von Atomen mit Atomen zu Atomgefügen (Verbindungen I. Ordnung, nichtkomplexe Verbindungen) gibt, sondern auch von Molekülen mit Molekülen zu Verbindungen II. Ordnung (Komplexverbindungen).

Auch beim Si_2Br_6 -II liegen besondere Verhältnisse vor. Grundsätzlich kann man sich auch noch die Bildung eines Adduktes aus SiBr_2 und SiBr_4 vorstellen, wenn man dabei von der Hypothese ausgeht, daß das Silicium im monomeren SiBr_2 tatsächlich zweiwertig ist. Dies bedeutet, daß die zwei s-Elektronen der äußersten Schale (Argon-Schale) "inert" sein müssen, das heißt nicht unmittelbar zur Teilnahme an einer Bindungsbeziehung fähig, obwohl sie nicht die Möglichkeit haben, in die darunter liegende Schale zurückzufallen, wie beim Germanium oder Zinn, da die Neon-Schale nur s- und p-Niveaus, aber keine d-Niveaus aufweist.

Eine SiBr_2 -Molekel mit inerten s-Elektronen ist ein "Lückner", d.h. sie ist fähig zur Aufnahme von Elektronenpaaren. Diese könn-

ten von zwei Bromatomen einer SiBr_4 -Molekel geliefert werden, so daß eine Bindung ähnlich der im Al_2Cl_6 entstünde:



Eine solche Struktur würde erfordern, daß die Verbindung - ebenso wie $(\text{SiBr}_2)_x$ selbst - bei der alkalischen Hydrolyse Wasserstoff entwickelt, und daß sie von LiAlH_4 quantitativ in Monosilan übergeführt wird. Die Untersuchungen des Raman-Spektrums des Si_2Br_6 -II ergaben zwei Linien in dem Bereich, den man nach der Untersuchung aller im Laufe der Arbeit isolierten Verbindungen aller Wahrscheinlichkeit nach der Si-Si-Bindung zuzuschreiben hat (vgl. Abschnitt 6, S. 37). Das Auftreten dieser Linien spricht ebenfalls gegen den Komplex-Charakter der Verbindung. Es müssen also Bindungsbeziehungen besonderer Art vorliegen. Erst weitere chemische und physikalische Untersuchungen können zu einer Klärung führen.

Bei der Untersuchung der flüchtigen Nebenprodukte aus der $(\text{SiBr}_2)_x$ -Darstellung hatte es sich somit herausgestellt, daß sie aus mindestens drei Komponenten bestanden. Zwei Verbindungen waren isoliert worden, die in ihrem chemischen Verhalten Analogien zu den bereits bekannten Chlorsilanen aufwiesen. Eine davon mit dem Schmelzpunkt $45 - 47^\circ\text{C}$ entsprach der Zusammensetzung Si_3Br_8 . Der anderen mit dem Schmelzpunkt 139°C kam die Formel Si_2Br_6 zu. Sie bildete das Hauptprodukt. Beide Verbindungen entwickelten bei der alkalischen Hydrolyse die zu erwartende Menge Wasserstoff. Beide waren in Benzol löslich und die Lösungen waren gegen Licht beständig. Im Zusammenhang mit der später festgestellten Tatsache, daß aus diesem Si_2Br_6 durch Hydrogenierung Disilan (Si_2H_6) erhalten wurde, konnte man aus diesen Eigenschaften den Schluß ziehen, daß es sich um eigentliche Bromsilane, d.h. um Derivate der entsprechenden Silane handelte. Diesen Verbindungen kamen somit die Bezeichnungen Octabromtrisilan (Si_3Br_8) und Hexabromdisilan (Si_2Br_6) zu.

Dies traf nicht zu für die dritte der aufgefundenen Verbindungen mit dem Schmelzpunkt $73 - 75^{\circ}\text{C}$, deren Elementaranalyse zusammen mit der Molekulargewichtsbestimmung ebenfalls die Zusammensetzung Si_2Br_6 ergab. Sie entwickelte bei der alkalischen Hydrolyse keinen Wasserstoff und die Benzollösung veränderte sich am Licht, wobei sich ein dunkler flockiger Niederschlag bildete. Diese Verbindung konnte nicht als Bromsilan bezeichnet werden.

Im Gemisch der Nebenprodukte fanden sich also zwei Verbindungen, denen die Formel Si_2Br_6 zukam, eine mit dem Schmelzpunkt 139°C und eine andere mit dem Schmelzpunkt $73 - 75^{\circ}\text{C}$. Zwar kam es bei den Gemischen beider Verbindungen vor, daß der Schmelzbereich auch die Temperatur 95°C einschloß, eine reine Substanz mit diesem Schmelzpunkt trat jedoch nie auf, obwohl er in der Literatur mehrmals für Si_2Br_6 angegeben worden war ^{2) 6) 11)}.

A.STOCK ⁴⁾ wies bereits 1917 darauf hin, daß eine von R. FAHN ⁵⁾ 1869 durch Bromierung von Silangemischen dargestellte Verbindung mit dem Schmelzpunkt 89°C , welche die Zusammensetzung Si_2Br_5 oder $\text{Si}_2\text{Br}_5\text{H}$ haben sollte, sehr wahrscheinlich identisch sei mit jenem von A.BESSON und L.FOURNIER ⁶⁾ durch stille elektrische Entladung aus Silicobromoform (HSiBr_3) gewonnen Si_2Br_6 , dessen Schmelzpunkt hier zum ersten Mal mit 95°C angegeben wurde. Da in diesem Fall eine der beiden Analysen falsch sein müßte, wäre es ja auch denkbar, daß es tatsächlich $\text{Si}_2\text{Br}_5\text{H}$ war, dessen Schmelzpunkt bei 95°C lag, zumal die Autoren als nächste Fraktion eine Verbindung gewannen, welche die Zusammensetzung Si_3Br_8 haben sollte, und die bei 133°C schmolz. Möglicherweise lag hier in Wirklichkeit Si_2Br_6 vor. Da in der zitierten Veröffentlichung ⁶⁾ keine Angaben über die Analysenverfahren enthalten sind, vor allem nicht darüber, ob der Wasserstoff aus der alkalischen Hydrolyse bestimmt wurde, ließ sich diese Hypothese nicht überprüfen.

2) M.SCHWARZMANN, Diss. München 1956.

4) A.STOCK, Ber. 50, 1793 (1917).

5) R.FAHN, Jenaische Z. Med. Naturw. 2, 158 (1869).

6) A.BESSON, L.FOURNIER, C. r. Hebd. Seances Acad. Sci. 151, 1055 (1910).

11) W.C.SCHUEB, Inorg. Synth. Bd. II, S. 98.

Aus der Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Si_2Br_6 aus Calciumsilicid und Brom von W.C.SCHUMB¹¹⁾ geht nicht eindeutig hervor, ob der angegebene Schmelzpunkt bestimmt oder aus der Literatur entnommen wurde. Jedenfalls wurde diese Umsetzung in unserem Arbeitskreis von O.STECKER durchgeführt und ergab als Hauptprodukt ebenfalls Si_2Br_6 mit dem Schmelzpunkt 139°C . Die Möglichkeit eines Irrtums bei der Schmelzpunktsbestimmung wird noch dadurch besonders begünstigt, daß diese Verbindung bei $98 - 100^\circ\text{C}$ einen Modifikationswandel von einer weißen undurchsichtigen zu einer glasig durchsichtigen Form erfährt. Dazu kommen die Schwierigkeiten der Bestimmung wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz. Diese können wohl nur durch Verwendung abgeschmolzener Probenröhrchen überwunden werden.

2 Die flüchtigen Produkte aus der thermischen Behandlung des $(\text{SiBr}_2)_x$ bei 240°C

2.1 Durchführung der Thermolyse, Untersuchung des Rückstands

Bei der thermischen Zersetzung des $(\text{SiBr}_2)_x$ sollten nach den Angaben von M.SCHMEISSER und M.SCHWARZMANN¹⁾ neben nichtflüchtigen "niederen Subbromiden" als flüchtiges Produkt nur Disiliciumhexabromid (Si_2Br_6) entstehen. Da es sich inzwischen gezeigt hatte, daß zwei Verbindungen dieser Zusammensetzung existieren, die sehr schwierig voneinander zu trennen waren, sollte geklärt werden, ob etwa nur eine der beiden bei der Thermolyse entstand. Die Thermolyseprodukte mußten aber auch deshalb untersucht werden, weil es hier ebenso wenig wie bei der Darstellung einzusehen war, warum allein diese Verbindung entstanden sein sollte.

Als Ausgangsstoff für die thermische Behandlung diente das in Versuch 2 gewonnene $(\text{SiBr}_2)_x$, das aber erst noch von den darin enthaltenen etwa 9 % flüchtigen Produkten befreit werden mußte. Es hatte sich bereits gezeigt, daß deren restlose Entfernung schwierig war. Weder durch kurzzeitiges Erhitzen auf 220°C (Versuch 1) noch

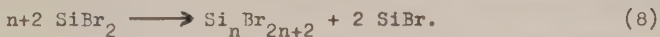
1) M.SCHMEISSER, M.SCHWARZMANN, Z. Naturf. **11b**, 278 (1956).

11) W.C.SCHUMB, Inorg. Synth. Bd. II, S.98.

durch längere Behandlung bei 190°C (Versuch 2) ließ sie sich erreichen. Da die Behandlung ohnehin der thermischen Behandlung vorausgehen sollte, wurde mit 240°C eine Temperatur gewählt, bei der nach den Angaben von M.SCHWARZMANN²⁾ zwar beginnende Thermolyse aber noch in erträglichen Grenzen zu erwarten war (Versuch 7). Die flüchtigen Nebenprodukte der Darstellung sollten dabei jedoch restlos ausgetrieben werden.

Das Ergebnis des Versuchs zeigte, daß - entgegen dieser Annahme - bei mehrstündiger thermischer Behandlung des $(\text{SiBr}_2)_x$ bei 240°C bereits weitgehend Zersetzung eintrat. Als Rückstand blieb nur etwas mehr als die Hälfte der eingesetzten Menge übrig (74 g von 140 g). Außerdem hatte sich die Farbe deutlich von gelb nach orange verändert. Die alkalische Hydrolyse ergab eine Wasserdampfmenge, die einem Gemisch von 77 % $(\text{SiBr}_2)_x$ und 23 % $(\text{SiBr})_x$ entsprach:

Die fehlende Substanzmenge fand sich in Form von farblosen Kristallen und einer farblosen, viskosen Flüssigkeit in der vorgelegten Falle. Offensichtlich hatte sich ein großer Teil des $(\text{SiBr}_2)_x$ bereits unter Bildung flüchtiger Silicium-Brom-Verbindungen umgesetzt zu $(\text{SiBr})_x$ nach der allgemeinen Gleichung:



2.2 Die Auftrennung der flüchtigen Produkte in Fraktionen, die Isolierung eines $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$

Bei der Auftrennung der flüchtigen Thermolyseprodukte (Versuch 8) zeigte es sich, daß sie ein Gemisch fester kristalliner Substanzen darstellten, und daß sie eine Substanz enthielten, die schwerflüchtig war als die bisher isolierten Verbindungen. Sie ließ sich erst bei 190°C verflüchtigen und kondensierte in einer auf 150°C gehaltenen Falle (vgl. Schema 2, S. 74). Durch zweimalige fraktionierte

2) M.SCHWARZMANN, Diss. München 1956.

Kondensation über eine 155°-Falle ließ sich aus dieser Fraktion eine Substanz mit dem Schmelzpunkt 77 - 78°C erhalten. Die Analysen ergaben eine Zusammensetzung, die der Formel $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ entsprach:

	M.G.	Si-Si/mol	% Br	Smp.
gef.:	872,1	2,99	86,0	77 - 78°C
ber.:	911,4	3,00	87,7	

Die Substanz war hydrolyseempfindlich und rauchte an feuchter Luft. Sie löste sich gut in Benzol, Diäthyläther und Siliciumtetrabromid.

In der Literatur sind bereits zwei Verbindungen der Formel $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ beschrieben. Wie schon mehrfach erwähnt, erhielten A.BESSON und L.FOURNIER ⁶⁾ durch Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Silicobromoform ein Gemisch verschiedener Verbindungen, aus dem sie unter anderem ein $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ mit einem Schmelzpunkt von 185°C (unter Zersetzung) isolierten. H.SCHRÖTER ¹⁶⁾ setzte im Bombenrohr bei Zimmertemperatur $(\text{SiBr}_2)_x$ mit Brom im Verhältnis 4 : 1 um. Dabei erhielt er neben Si_2Br_6 ein $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ mit dem Schmelzpunkt 41,2°C. Beide Verbindungen können auf Grund ihres Schmelzpunktes mit der aufgefundenen nicht identisch sein, so daß hier ebenfalls eine neue Verbindung vorliegt.

Bei der anschließenden Untersuchung der leichter flüchtigen Fraktionen stellte es sich heraus, daß im gesamten Gemisch der flüchtigen Verbindungen etwa gleiche Mengen eines $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ und Si_3Br_8 enthalten waren neben wesentlich geringeren Mengen Si_2Br_6 .

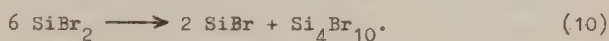
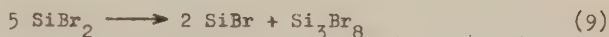
Insgesamt ergab sich folgendes Bild: Als Ausgangsstoff der thermischen Behandlung diente unbeabsichtigterweise ein $(\text{SiBr}_2)_x$, das noch etwa 9 % flüchtige Verbindungen enthielt, wie sich auf

6) A.BESSON, L.FOURNIER, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 151, 1055 (1910).

16) H.SCHRÖTER, Diss. Aachen 1960.

Grund der Wasserstoffentwicklung bei der alkalischen Hydrolyse berechnen ließ. Bei 240°C wurden etwa 43 % des eingesetzten Materials in Form flüchtiger Verbindungen ausgetrieben. Diese waren also zum größten Teil durch die thermische Behandlung entstanden und stammten nur zu etwa einem Fünftel aus der Darstellung.

Si₂Br₆ war darin nur in geringem Maße enthalten. Hauptprodukte der thermischen Behandlung bei dieser Temperatur waren Si₃Br₈ und ein Si₄Br₁₀. Die Thermolyse war also in der Hauptsache nach folgenden Summengleichungen verlaufen:

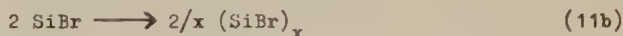
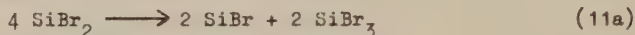


Im folgenden sollen einige Überlegungen über den Reaktionsmechanismus der Thermolyse angestellt werden.

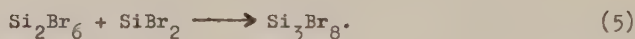
Dazu muß man sich aber erst einmal darüber klar werden, woraus der aus der Darstellung stammende Teil der flüchtigen Verbindungen bestanden haben könnte. Die Auftrennung der Nebenprodukte der (SiBr₂)_x-Darstellung hatte gezeigt, daß Si₃Br₈ die schwerstflüchtige Verbindung war, die in größerem Maße enthalten war. Da es sich hier um den nach mehrstündiger Behandlung bei 190°C noch nicht ausgetriebenen Rest an flüchtigen Verbindungen handelte, darf man annehmen, daß es fast ausschließlich Si₃Br₈ war. Ein Teil des Si₃Br₈ im Gemisch der Thermolyseprodukte dürfte somit aus der Darstellung stammen.

Es ergab sich also folgendes Mengenverhältnis: Das Hauptprodukt der Thermolyse war Si₄Br₁₀, Si₃Br₈ war in etwas geringerem Maße enthalten, Si₂Br₆ am wenigsten. SiBr₄ trat nicht auf. Für diese Mengenverhältnisse wurde nach einer Erklärung gesucht.

Als ersten Reaktionsschritt könnte man sich eine Disproportionierung des SiBr_2 vorstellen, dem eine Polymerisierung der Disproportionierungsprodukte folgte:



Da hier - im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Darstellung von $(\text{SiBr}_2)_x - \text{Si}_2\text{Br}_6$ unter Bedingungen entstand, bei denen ein großer Überschuß an SiBr_2 zugegen war, (wenn auch nicht monomer in Dampfform, sondern kondensiert,) so könnte man sich vorstellen, daß es praktisch vollständig weiterreagiert hat:

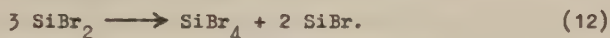


Diese Ansicht wurde gestützt durch W.ROMACKERS¹⁵⁾ Beobachtung, daß eine Reaktion von SiCl_2 mit Si_2Cl_6 in diesem Temperaturbereich nicht zu vermeiden ist. Wenn der vorgeschlagene Mechanismus zutrifft, dann deuten die Mengenverhältnisse bei den Produkten darauf hin, daß beim $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ die Grenze der thermischen Stabilität in diesem Temperaturbereich erreicht war. Soweit $\text{Si}_5\text{Br}_{12}$ und $\text{Si}_6\text{Br}_{14}$ überhaupt gebildet wurden, trat Rückzerfall ein.

Gegen Ende der Thermolyse konnte SiBr_2 nur noch in geringer Konzentration vorliegen. Damit trafen die Voraussetzungen für das bisher Gesagte (großer Überschuß an SiBr_2) nicht mehr zu. Somit war zu erwarten, daß sich in der letzten Phase wieder die "normale" Reihenfolge der Mengen einstellte. Die Fortführung der Thermolyse (Versuch 9) brachte hierfür die Bestätigung. Eine Probe des Rückstands aus Versuch 7 war so lange auf 240°C erhitzt worden, bis die

15) W.ROMACKER, Diplomarbeit München 1962

flüchtigen Produkte restlos entwichen waren. Diese bestanden zu mehr als der Hälfte aus Si_2Br_6 (Smp. 139°C), Si_3Br_8 und $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ schlossen sich in abnehmender Menge an. Hierbei trat auch SiBr_4 als Thermolyseprodukt auf, so daß man annehmen muß, daß die Thermolyse wenigstens teilweise über SiBr_4 als Zwischenprodukt verläuft:



Der Rückstand hatte sich schaumartig aufgebläht und war auch bei 240°C fest und nicht mehr zähflüssig. Er war orange gefärbt und löste sich nicht mehr in Siliciumtetrabromid. Er wurde nicht mehr weiter untersucht. Es dürfte sich dabei um $(\text{SiBr})_x$ handeln.

3 Die flüchtigen Produkte aus der Umsetzung von $(\text{SiBr}_2)_x$ mit Brom

Als Beitrag zur Aufklärung der Konstitution des $(\text{SiBr}_2)_x$ war es von besonderem Interesse, das Verhalten gegenüber Brom zu untersuchen. Einige Vorversuche hatten gezeigt, daß beim Zusammenbringen von $(\text{SiBr}_2)_x$ mit Brom nicht ohne weiteres Reaktion eintrat. Man sollte eigentlich erwarten, daß sich $(\text{SiBr}_2)_x$ glatt zu SiBr_4 bromieren läßt, ebenso wie etwa SnBr_2 zu SnBr_4 .

Die Umsetzung war zuerst in Benzol als Lösungsmittel durchgeführt worden. Dabei bildete sich eine große Menge weißer Kristalle, die als p-Dibrombenzol identifiziert wurden. $(\text{SiBr}_2)_x$ hatte also die Bromierung des Benzols katalysiert, ohne selbst zu reagieren.

Als $(\text{SiBr}_2)_x$ direkt mit Brom zusammengebracht wurde, zeigte es sich, daß es darin außerordentlich gut löslich war. Mehr als die doppelte Gewichtsmenge löste sich darin ohne weiteres auf. Spontane Reaktion trat auch dabei nicht ein. Erst bei längerem Stehen bildeten sich kristalline Substanzen.

Bei der Untersuchung der Frage, welches Lösungsmittel sich für die Isolierung des $(\text{SiBr}_2)_x$ am besten eignete, war deshalb auch elementares Brom ausprobiert worden (vgl. Versuch 1). Dabei hatte es sich herausgestellt, daß beim Austreiben des Broms oberhalb 100°C Reaktion eintrat unter Bildung mehrerer kristalliner, flüchtiger Substanzen. Wenn nun eine Reaktion zwischen $(\text{SiBr}_2)_x$ und Brom auch unter milden Bedingungen, d.h. bei Zimmertemperatur zu erreichen war, so konnte man hoffen, daß sie zu einem einheitlichen Produkt führen würde. Im Zusammenhang mit der Entdeckung des Si_2Br_6 -II war es dabei von besonderem Interesse, festzustellen, ob es auf diesem Wege leichter zugänglich war. Zwei Versuche wurden in dieser Richtung unternommen.

$(\text{SiBr}_2)_x$ wurde im Molverhältnis 1 : 1 in Brom gelöst und bei Zimmertemperatur etwa zwei Wochen gerührt (Versuch 10). Nach dieser

zeit wurde das Reaktionsgemisch aufgetrennt. Dabei zeigte es sich, daß etwa die Hälfte des eingesetzten $(\text{SiBr}_2)_x$ mit etwa einem Viertel der gesamten Brommenge reagiert hatte. Die Umsetzung hatte aber wiederum zu einem Gemisch verschiedener Verbindungen geführt. Es bestand aus hexabromdisilan (Si_2Br_6 , Smp. 139°C) als Hauptprodukt neben Si_2Br_6 -II und Si_3Br_8 .

Ein weiterer Versuch wurde in Anwesenheit von SiBr_4 durchgeführt (Versuch 11). Die Isolierung des $(\text{SiBr}_2)_x$ mit SiBr_4 als Lösungsmittel hatte ergeben, daß beide Substanzen bis etwa 200°C mit Sicherheit nicht miteinander reagieren. Die außerordentliche Löslichkeit des $(\text{SiBr}_2)_x$ in Brom legte den Gedanken nahe, daß Brom die Selbstkoordination der SiBr_2 -Molekeln aufhebt. Dann war in Anwesenheit von Brom unter Umständen doch Reaktion zwischen $(\text{SiBr}_2)_x$ und SiBr_4 denkbar. Der Versuch zeigte jedoch, daß sich SiBr_4 nicht an der Reaktion beteiligte, sondern im Gegenteil eine Verdünnung bewirkte und damit die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzte.

Die Versuche führten zwar nicht zum erhofften Ergebnis, sie leisteten aber einen wichtigen Beitrag zur Frage der Konstitution des $(\text{SiBr}_2)_x$. Wie sich bei Versuch 1 beim Austreiben des versuchsweise als Lösungsmittel verwendeten Broms gezeigt hatte, entstehen bei Temperaturen oberhalb 100°C verschiedene Bromsilane, also Verbindungen mit Si-Si-Bindungen. Das bedeutet aber, daß die Si-Si-Bindung in diesem Temperaturbereich noch durchaus stabil gegenüber Brom ist. Auf der anderen Seite wird $(\text{SiBr}_2)_x$ schon bei Zimmertemperatur von Brom angegriffen, wiederum zum größten Teil unter Bildung von Verbindungen mit Si-Si-Bindungen.

Diese Erscheinungen sprechen gegen das Vorliegen von Si-Si-Bindungen im $(\text{SiBr}_2)_x$, sie sprechen für eine relativ leicht aufzuhebende koordinative Verknüpfung der einzelnen SiBr_2 -Einheiten. Wenn diese Deutung zutrifft, dann handelt es sich bei der Reaktion mit Brom nicht um einen Kettenabbau durch das Brom, sondern im Gegenteil um eine Synthese unter Bildung von Si-Si-Bindungen.

Es liegt unter diesen Umständen nahe, als ersten Schritt der Reaktion die Bildung von SiBr_4 anzunehmen, das dann mit SiBr_2 weiterreagieren könnte. Gegen diese Annahme spricht aber die Tatsache, daß die Anwesenheit von SiBr_4 in Versuch 11 nicht fördernd sondern hemmend wirkte.

Sowohl bei den Nebenprodukten der $(\text{SiBr}_2)_x$ -Darstellung als auch bei den Produkten der Thermolyse lagen stets Gemische verschiedener Silicium-Brom-Verbindungen vor. In unserem Arbeitskreis waren bereits die Umsetzungen von Calciumsilicid mit Brom bei $180 - 200^\circ\text{C}$ im Sauerstoff- bzw. Stickstoffstrom nach W.C.SCHUMB¹⁰⁾ 11) und die Umsetzung von Silicium mit Kupfer(I)-bromid bei $280 - 300^\circ\text{C}$ untersucht worden, wobei sich ebenfalls Substanzgemische bildeten. Auch die oben beschriebenen Umsetzungen ergaben keine reinen Substanzen. Anscheinend entstehen die beiden Si_2Br_6 unter praktisch allen Bedingungen nebeneinander.

Während der vorliegenden Untersuchungen erschien die Dissertation von H.SCHRÖTER¹⁶⁾, der ebenfalls Umsetzungen von $(\text{SiBr}_2)_x$ mit Brom bei Zimmertemperatur durchführte. Als Reaktionsprodukte isolierte er nur Si_2Br_6 und ein $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$. Die physikalischen Eigenschaften dieser Substanz (Smp. $41,2^\circ\text{C}$, destilliert im Hochvakuum bei ca 140°C) sprechen dafür, daß es sich hier um Si_3Br_8 handelt. Das Verhältnis von Silicium zum durch alkalische Hydrolyse entwickelten Wasserstoff entspricht bei einer der beiden aufgeführten Analysen dem Wert 1,39 und liegt damit näher bei Si_3Br_8 (1,33) als bei $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ (1,50).

10) W.C.SCHUMB, C.H.KLEIN, J. Am. Chem. Soc. 59, 261, (1937).

11) W.C.SCHUMB, Inorg. Synth. Bd. II, S. 98.

16) H.SCHRÖTER, Diss. Aachen 1960.

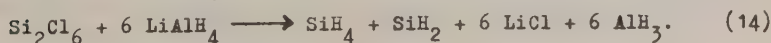
4 Die Umsetzungen von Silicium-Brom-Verbindungen mit Lithium-
alanat (LiAlH_4)

Die Brossilane der allgemeinen Formel $\text{Si}_n\text{Br}_{2n+2}$ sind Derivate der Silane $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. Sämtliche Wasserstoffatome sind dabei durch Brom ersetzt. Umgekehrt muß man ein Brossilan in das entsprechende Silan überführen können, wenn man alle Bromatome durch Wasserstoff ersetzt, d.h. durch Hydrogenierung.

Bei der Trennung der Nebenprodukte der $(\text{SiBr}_2)_x$ -Darstellung waren zwei verschiedene Verbindungen der Formel Si_2Br_6 isoliert worden. Da nur eine davon ein Brossilan im oben erläuterten Sinne sein konnte, sollte versucht werden, durch Umsetzung mit Lithiumalanat (LiAlH_4) an Hand der Hydrogenierungsprodukte herauszufinden, bei welchem es sich um ein eigentliches Silanderivat handelte. Man mußte damit zu einer unterscheidenden Reaktion kommen.

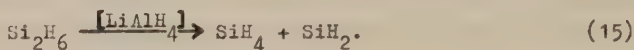
Mit den Umsetzungen wurde darüber hinaus ein zweiter Zweck verfolgt, nämlich die Möglichkeit einer indirekten Molekulargewichtsbestimmung mit Lithiumalanat zu untersuchen.

A. NEUMAIER ¹⁷⁾ hatte nämlich gefunden, daß bei der Umsetzung von Hexachlordisilan (Si_2Cl_6) mit Lithiumalanat bei Zimmertemperatur als Reaktionsprodukt nicht nur Disilan (Si_2H_6) entstanden war, sondern ein Gemisch aus Disilan und Monosilan (SiH_4). Die Summe der entstandenen Mole Monosilan und Disilan entsprach dabei der Zahl der Mole des eingesetzten Si_2Cl_6 . Es war also nur ein Teil des Hexachlordisilans direkt zu Disilan hydrogeniert worden. Beim Rest trat außer der Hydrogenierung eine unsymmetrische Spaltung der Molekeln ein, wobei das zweite Siliciumatom als nichtflüchtiges Polysilan (SiH_2)_x im Rückstand verblieb. Zwei Reaktionen hatten stattgefunden:

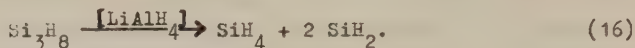


17) A. NEUMAIER, Diss. München 1960.

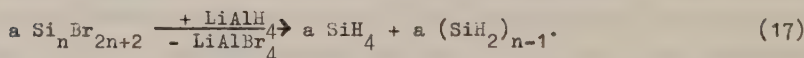
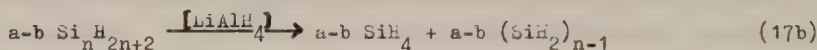
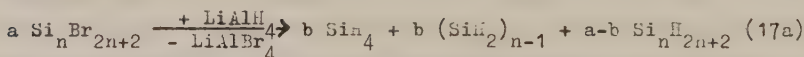
Außerdem konnte er zeigen, daß auch Disilan selbst durch katalytische Mengen LiAlH_4 quantitativ in SiH_4 und SiH_2 gespalten wurde:



Dieselbe unsymmetrische Spaltung trat in entsprechender Weise bei Si_3H_8 und Si_3Cl_8 auf. Aus einem Mol Si_3H_8 ließ sich dabei ein Mol SiH_4 erhalten nach der Gleichung:



wenn diese unsymmetrische Spaltung auch bei den Brossilanen auftrat, so konnte man darauf eine indirekte Methode der Molekulargewichtsbestimmung aufbauen. Eine erste Umsetzung eines beliebigen Brossilans $\text{Si}_n\text{Br}_{2n+2}$ mit LiAlH_4 müßte dabei zu einem Gemisch von SiH_4 , SiH_2 und $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ führen. Letzteres ließe sich dann in einer zweiten Reaktion mit frischem LiAlH_4 quantitativ spalten in SiH_4 und SiH_2 , so daß aus einem Mol $\text{Si}_n\text{Br}_{2n+2}$ insgesamt ein Mol SiH_4 entstünde:



Aus der Einwaage und der Zahl der Mole Monosilan ließe sich dann das Molekulargewicht berechnen.

Durch die Umsetzungen mit Lithiumalanat sollte also einmal geklärt werden, bei welchen der aufgefundenen Verbindungen es sich um eigentliche Brossilane handelte, zum anderen sollte die ziemlich

mühevoller Molekulargewichtsbestimmung der feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol durch eine einfachere Methode ersetzt werden.

4.1 Die Umsetzung von SiBr_4 mit LiAlH_4

Als erstes wurde das unterste Glied der Reihe, Siliciumtetrabromid (SiBr_4) mit Lithiumalanat umgesetzt (Versuch 12). Dabei zeigte es sich, daß die Reaktion zwar schon bei etwa -90°C beginnt, in diesem Temperaturbereich merkwürdigerweise nur etwa ein Viertel bis ein Drittel des erwarteten SiH_4 ergab. Erst oberhalb 0°C verlief sie vollständig. Bei der ersten Probe war nur ein geringer Überschuß an Lithiumalanat eingesetzt worden (Molverhältnis 1 : 1,3). Daher wurde zuerst vermutet, daß bei der tiefen Temperatur möglicherweise nur der Lithiumhydridanteil des LiAlH_4 reagiert hätte. Deshalb wurde bei der zweiten Probe ein entsprechend großer Überschuß eingesetzt (Molverhältnis etwa 1 : 4,7). Das änderte jedoch nichts am Ergebnis. SiBr_4 reagierte also mit Lithiumalanat erst oberhalb 0°C mit knapp 99 % Ausbeute zu Monosilan (SiH_4).

4.2 Die Umsetzung von Si_2Br_6 (Smp. 139°C) mit LiAlH_4

Wie A. NEUMAIER ¹⁷⁾ zeigen konnte, bestand bei Chlorsilanen die Möglichkeit, durch Reaktion mit Lithiumalanat bei tiefen Temperaturen die Spaltung zu vermeiden und quantitativ zum entsprechenden Silan zu kommen. Die Tatsache, daß SiBr_4 erst oberhalb 0°C vollständig reagierte, schloß diese Möglichkeit für die Bromsilane aus. Allerdings verlief die Spaltung der Chlorsilane auch bei Zimmertemperatur nicht vollständig. Man konnte also trotzdem mit dem Auftreten des entsprechenden Silans rechnen.

Die Umsetzung des schwererflüchtigen Si_2Br_6 (Smp. 139°C) mit Lithiumalanat bei Zimmertemperatur (Versuch 13) ergab ein Gemisch

17) A. NEUMAIER, Diss. München 1960.

aus Monosilan und Disilan, beide zusammen in einer Ausbeute von 86,3 % des theoretischen Werts.

Der Versuch hatte zwei Ergebnisse erbracht. Das Auftreten von Disilan unter den Reaktionsprodukten zeigte, daß es sich bei der vorliegenden Verbindung mit großer Wahrscheinlichkeit um ein eigentliches Silanderivat, also um Hexabromdisilan handelte. Das Auftreten von Monosilan bewies weiterhin, daß es ebenso wie Hexachlordisilan durch Lithiumalanat eine unsymmetrische Spaltung erfuhr. Es war bei dem Versuch jedoch nicht gelungen, die der eingesetzten Menge entsprechende Anzahl Mole SiH_4 und Si_2H_6 zu erhalten. Dies wurde zunächst darauf zurückgeführt, daß die schwierige Trennung des Disilans von Diäthyläther nicht vollständig gelungen war.

Mit dem Auftreten der Spaltung schien die Voraussetzung für eine quantitative Überführung in Monosilan gegeben zu sein. Zu diesem Zweck wurde die Substanz mit Lithiumalanat umgesetzt, alle flüchtigen Reaktionsprodukte wurden abgezogen und mit frischem LiAlH_4 ein zweites Mal umgesetzt, um alles noch enthaltene Si_2H_6 in SiH_4 überzuführen (Versuch 14).

Disilan war jetzt im Reaktionsgemisch erwartungsgemäß nicht mehr enthalten, trotzdem ließen sich nur 91 % Monosilan isolieren. Da die Trennung vom Äther keinerlei Schwierigkeiten bereitet, bedeutet dies, daß die Reaktion nicht quantitativ verlaufen war. Dieses Ergebnis stimmt mit dem von Versuch 13 überein. Auch dort konnten nur 86,3 % Silane isoliert werden.

Während Siliciumtetrabromid bei Zimmertemperatur noch praktisch quantitativ durch Lithiumalanat hydrogeniert wurde, verlief die Reaktion hier nicht mehr quantitativ. Die Methode war demzufolge zur Bestimmung des Molekulargewichts unbrauchbar.

4.3 Die Umsetzung von $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ mit LiAlH_4

Mit $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ sollte noch ein Versuch unternommen werden, die quantitative Überführung in Monosilan zu erreichen. Dazu wurde es ebenso wie bei Versuch 14 in zwei Stufen mit Lithiumalanat umgesetzt (Versuch 15). Aber auch diesmal gelang die quantitative Überführung in SiH_4 bei Zimmertemperatur nicht. Es wurden nur 85,4 % erhalten.

Von der Anwendung höherer Temperaturen wurde abgesehen. Sie wäre nur im Einschlußrohr möglich gewesen, weil in der Apparatur der Äther in die kühleren Teile abdestilliert wäre. Außerdem war zu befürchten, daß der Verlauf durch Nebenreaktionen wie z.B. Ätherspaltung unübersichtlich würde.

4.4 Die Umsetzung von Si_2Br_6 -II (Smp. $73 - 75^\circ\text{C}$) mit LiAlH_4

In erster Linie waren die Umsetzungen mit Lithiumalanat durchgeführt worden, um Aussagen über die Natur der beiden Verbindungen mit der Formel Si_2Br_6 zu erhalten. Die schwererflüchtige, höherschmelzende Verbindung hatte dabei ein Gemisch von Monosilan und Disilan in einer Ausbeute von 86,3 % ergeben (Versuch 13). Nun war das Verhalten der anderen (Si_2Br_6 -II, Smp. $73 - 75^\circ\text{C}$) gegenüber Lithiumalanat zu untersuchen. Dabei war es von besonderer Bedeutung, ob im Reaktionsgemisch Disilan nachzuweisen sein würde oder nicht. Die Umsetzung (Versuch 16) ergab nur Monosilan in sehr geringer Ausbeute (9,2 %). Disilan konnte nicht gefunden werden.

Das völlige Fehlen von Si_2H_6 zeigte, daß es sich bei dieser Verbindung nicht um ein Derivat des Disilans handelte. Die niedrige Ausbeute an Monosilan stand im Einklang mit dem Ergebnis eines Vorversuchs. Dabei war ein Gemisch beider Si_2Br_6 mit Lithiumalanat umgesetzt worden, wobei nur etwa 40 % Silan entstanden.

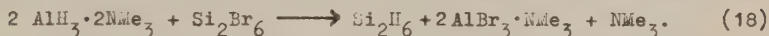
Mit dem Fehlen von Disilan bei der Umsetzung von Si_2Br_6 -II mit Lithiumalanat gewann sein Auftreten bei der Umsetzung mit dem schwerflüchtigen Si_2Br_6 (Smp. 139°C) an Bedeutung. Danach handelte es sich bei dieser Verbindung mit Sicherheit um Hexabromdisilan.

Die beiden Verbindungen Si_3Br_8 (Smp. $45 - 47^\circ\text{C}$) und $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ (Smp. $77 - 78^\circ\text{C}$) entwickeln mit methanolischer Kalilauge ebenso wie Hexabromdisilan 1 H_2 pro Si-Si-Bindung. Es handelt sich also um Octabromtrisilan und um ein Dekabromtetrasilan.

Bei den Umsetzungen mit Lithiumalanat (Versuch 12 - 16) trat als Reaktionsprodukt stets auch Wasserstoff in wechselnden Mengen auf. Bei einem Blindversuch mit Lithiumalanatlösung in der Zersetzungsapparatur unter denselben Bedingungen wie bei den Umsetzungen trat ebenfalls Wasserstoffentwicklung auf (Versuch 17). Sie stand also nicht im Zusammenhang mit den Umsetzungen und dürfte auf die Anwesenheit von Schliffett zurückzuführen sein, denn bei der Wiederholung des Blindversuches in einer abgeschmolzenen Ampulle entwickelte sich praktisch kein Wasserstoff mehr (Versuch 18).

5 Die Umsetzung von Hexabromdisilan (Si_2Br_6 , Smp. 139°C) mit Aluminiumwasserstoffaminat

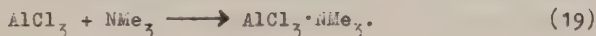
Da die Umsetzungen mit Lithiumalanat besonders beim Si_2Br_6 -II im Hinblick auf die Ausbeute an Monosilan unbefriedigend verlaufen waren, wurde nach einem anderen Hydrogenierungsmittel gesucht. Es sollte nach Möglichkeit flüchtig sein und die Silicium-Brom-Verbindungen vollständig hydrogenieren, ohne sie zu spalten. Als flüchtige Verbindungen boten sich die Trimethylamine des Aluminiumwasserstoffs an. Da von Aluminiumhalogeniden nur Monoamine existieren, würde das Diaminat des Aluminiumwasserstoffs unter Freisetzen von Trimethylamin reagieren nach der Gleichung:



Trimethylamin spaltet jedoch Chlorsilane. Dies war auch bei den Bromsilanen zu befürchten.

Für die Umsetzungen kam deshalb nur das Monotrimethylaminat des Aluminiumwasserstoffs ($\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$) in Frage, bei dem keine Spaltung der Bromsilane zu erwarten war. Die Darstellung wurde auf folgendem Wege versucht.

Aus Aluminiumchlorid und Trimethylamin ließ sich das Monoaminat des AlCl_3 erhalten nach der Gleichung:



In der zweiten Stufe sollte das Chlor mit Hilfe von Lithiumhydrid durch Wasserstoff ersetzt werden:



Ein Überschuß an Lithiumhydrid war dabei zu vermeiden, um die Weiterreaktion zum Alanat zu verhindern:



Die erste Stufe gelang leicht durch Einleiten von Trimethylamin in eine Lösung von Aluminiumchlorid in Diäthyläther (Versuch 19). Das erhaltene Produkt zeigte einen Schmelzpunkt von 154 - 155°C (Lit.: 156 - 157°C ¹⁸). Die Umsetzung des Aminats mit Lithiumhydrid (Versuch 20) führte jedoch zu einem Produkt, dessen Schmelzverhalten - es schmolz zwischen 83 und 90°C - seine Uneinheitlichkeit zeigte und außerdem darauf schließen ließ, daß es zum größten Teil aus dem Diaminat ($\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$, Smp. 95°C ¹⁹) bestand und nur zu einem kleinen Teil aus Monoaminat ($\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$, Smp. 76°C ¹⁹). Das wurde durch die bei der Hydrolyse entwickelte Wasserstoffmenge bestätigt. Bei der Umsetzung von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$ mit Lithiumhydrid treten also ähnliche Komplikationen auf wie bei den Umsetzungen von $\text{MeAlJ}_2 \cdot \text{NMe}_3$ mit Lithiumhydrid ²⁰).

Zwar hatte der Versuch nicht das angestrebte Monoaminat ergeben, mit dem erhaltenen Gemisch wurde aber trotzdem ein Versuch unternommen, um die Verhältnisse kennen zu lernen. Die Umsetzung des Hexabromdisilans mit dem Aminat-Gemisch (Versuch 21) ergab ein Gemisch von Monosilan und Disilan in einer Ausbeute von insgesamt nur 51,5 %. Mit dem Aluminiumwasserstoffaminat wurde also im Gegensatz zur Erwartung eine schlechtere Ausbeute an Silan erzielt als mit Lithiumalanat. Auf die Versuche mit dem Monoaminat wurde deshalb verzichtet.

Es sollte jetzt nur noch versucht werden, mit Hilfe physikalischer Methoden zu Aussagen über die Struktur des zweiten Disiliciumhexabromids ($\text{Si}_2\text{Br}_6\text{-II}$) zu kommen.

18) J.K.RUFF, J. Am. Chem. Soc. 83, 1798 (1961).

19) E.WIBERG, H.GRAF, R.ÜSON, Z. anorg. allg. Ch. 272, 221 (1953).

20) I.BANNER, Diplomarbeit München 1961.

6 Die Untersuchung der RAMAN- und IR-Spektren der aufgefundenen Silicium-Brom-Verbindungen

Die Untersuchung der RAMAN- und IR-Spektren der Bromsilane sollte in erster Linie dazu dienen, durch Vergleich mit Spektren von Verbindungen, die in ihrer Konstitution eindeutig sind, weiteres Material zur Aufklärung der Konstitution des Si_2Br_6 -II zu erhalten.

Die IR-Spektren wurden kapillar in Nujol zwischen Natriumchlorid- bzw. Cäsiumbromidscheiben aufgenommen. Dazu wurde die Substanz in kleinen Schlenkröhrchen mit Nujol unter Stickstoff verrieben und dann rasch zwischen die Scheiben gebracht. Geringfügige Hydrolyse ließ sich dabei trotzdem nicht vermeiden.

Die RAMAN-Spektren wurden dagegen unter völligem Ausschluß von Luft aufgenommen. Die Küvetten waren mit einem Zerschlagventil und einem seitlichen Einfüllstutzen mit Abschmelzstelle versehen worden. Die Lösungen wurden im Hochvakuum hergestellt und ebenfalls im Hochvakuum über eine Fritte durch den Einfüllstutzen in die Küvette eingefüllt, worauf von der Apparatur abgeschmolzen wurde. Die Lösung konnte nach Ende der Aufnahme durch das Zerschlagventil wieder entnommen werden. Als Lösungsmittel diente bei den Bromsilanen Benzol. Weil sich die Benzollösung des Si_2Br_6 -II im intensiven Licht der RAMAN-Lampe sehr rasch zersetzte, wurden in diesem Fall Siliciumtetrabromid (SiBr_4) und Bortribromid (BBr_3) als Lösungsmittel verwendet.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 2 (s. S. 38) zusammengefaßt. Die Frequenzen sind dabei in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Die dahinterstehenden Buchstaben bezeichnen die geschätzte Intensität der Linien (sst = sehr stark, st = stark, mst = mittelstark, w = schwach, sw = sehr schwach). Die waagerechten Doppelstriche bezeichnen den Anfang des Meßbereichs.

Infrarot- und RAMAN-Spektren der Bromsilane und des Si_2Br_6 -II

SiBr_4 21)	SiBr_4		Si_2Br_6		Si_3Br_8		$\text{Si}_4\text{Br}_{10}$		$\text{Si}_5\text{Br}_{12}$	
	Ra	Ra	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR
90	96 sst							n.u.		
137	142 sst	143 st			145 sw					
	197 (?)									
Si-Si	249	255 sst	227 sst	216 sst	207 sst	215 st 227 st				
			330 sst	288 st 370 st						288 w 328 w
Si-Br	487	489 w	482 bis w 486	468 w 487 sst	479 w 484 sst	487 w 487 mst	474 bis w 480			
			570 bis sw 575	536 w 562 sw	560 mst		515 sw			546 sw 561 sw ca 1100 w breit Hydrol.

Tabelle 2

Zur Deutung dieser Ergebnisse wurden die in der Literatur beschriebenen Spektren von vergleichbaren Siliciumverbindungen herangezogen.

Bei fast allen beschriebenen Silicium-Brom-Verbindungen tritt eine Linie im Bereich $430 - 490 \text{ cm}^{-1}$ auf (vgl. Tabelle 3).

SiBr_4	487 (Ra) ²¹⁾	HSiBr_3	470 ²⁴⁾
Me_2SiBr_2	429 (Ra) ²²⁾	DSiBr_3	468 ²⁵⁾
	431 (IR)	H_2SiBr_2	456 (Ra) ²⁶⁾
$\text{Me}_5\text{Si}_2\text{Br}$	442 (Ra) ²³⁾		471 (IR)
	435 (IR)	H_3SiBr	430 (Ra) ²⁷⁾
	487 (IR)		428 (IR) ²⁶⁾

Tabelle 3

Daraus ergibt sich, daß es sich bei den zwischen 448 cm^{-1} und 489 cm^{-1} auftretenden Schwingungen um die Silicium-Brom-Valenzschwingungen handelt, die im RAMAN-Spektrum sehr schwach, dagegen im IR-Spektrum stark auftreten.

Wie aus einer Veröffentlichung von U.G.STOLBERG und H.P.FRITZ hervorgeht ²³⁾, waren bisher RAMAN-Frequenzen für die Si-Si-Valenzschwingung im Bereich von $336 - 460 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet worden. Einige Werte daraus sind in Tabelle 4 (S. 40) wiedergegeben.

21) G.HERZBERG, Infrared and Raman-Spectra, New York 1962,

Bd. II, S. 167.

22) H.KRIEGSMANN, Z. Elektroch. 62, 1033 (1958).

23) U.G.STOLBERG, H.P.FRITZ, Z. anorg. allg. Ch. 330, 1 (1964).

24) LANDOLD-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Berlin 1951,

6. Aufl., Bd. I, Teil 2.

25) J.M.DELFOSSE, Nature 137, 868 (1936).

26) D.W.MAYO et al., J. Chem. Phys. 23, 1344 (1955).

27) C.NEWMAN et al., J. Chem. Phys. 25, 855 (1956).

Si_2H_6	434,5
Si_2Cl_6	350
Si_2Me_6	401
$\text{Si}_2\text{Me}_5\text{Br}$	352

Tabelle 4

Aus diesen Werten ging hervor, daß die Valenzschwingung der Si-Si-Bindung bei den Bromsilanen weit unterhalb 350 cm^{-1} zu erwarten war. Besonders der große Unterschied zwischen Si_2Me_6 und $\text{Si}_2\text{Me}_5\text{Br}$ deutete darauf hin. Das Auftreten dieser Schwingung mußte auf jeden Fall im RAMAN-Spektrum zu beobachten sein. Die in den RAMAN-Spektren zwischen 207 und 227 cm^{-1} auftretenden Linien waren somit der Si-Si-Valenzschwingung zuzuordnen, die aber durch Kopplung mit Si-Br-Schwingungen zu ihrem extrem niedrigen Wert kommt.

Aus den in der Literatur vorhandenen Angaben über Siloxane - vor allem den Veröffentlichungen von H.KRIEGSMANN ^{29 - 33}) - ging hervor, daß Verbindungen mit einer Si-O-Si-Bindung im IR-Spektrum eine deutliche Linie bei 1100 cm^{-1} aufweisen, die sich von einer durch Hydrolyse hervorgerufenen breiten und flachen Bande unterscheiden müßte (vgl. Tabelle 5).

$\text{Si}_2\text{H}_6\text{O}$	1107	28)
$\text{Si}_2\text{D}_6\text{O}$	1049	28)
$\text{Si}_2\text{Me}_6\text{O}$	1055 sst	29)
Si_2O_6	1075 sst	30)
$(\text{Si}_2\text{Me}_5)_2\text{O}$	1048 sst	23)

Tabelle 5

-
- 29) H.KRIEGSMANN, Z. Elektroch. 61, 1088 (1957).
 28) R.C.LORD, D.W.ROBINSON, W.C.SCHULB, J. Am. Chem. Soc. 78, 1327 (1956)
 30) H.KRIEGSMANN, K.-H.SCHOWTKA, Z. phys. Ch. 209, 261 (1958).
 31) H.KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Ch. 299, 78 (1959).
 32) H.KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Ch. 298, 223 (1959).
 33) H.KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Ch. 298, 232 (1959).

Durch Vergleich der in der Literatur vorliegenden Angaben mit den Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchung der aufgefundenen Verbindungen lassen sich folgende Aussagen machen:

1. Bei den Bromsilanen der allgemeinen Formel $\text{Si}_n\text{Br}_{2n+2}$ ($n = 2$ bis 4) tritt die Si-Si-Valenzschwingung im RAMAN-Spektrum im Bereich von 207 bis 227 cm^{-1} auf. Dieser Bereich wird von dem zur Verfügung stehenden IR-Gerät nicht erfaßt, so daß eine Aussage über das Auftreten im IR-Spektrum nicht gemacht werden kann.
2. Die Si-Br-Valenzschwingung tritt erwartungsgemäß im Bereich von 450 bis 490 cm^{-1} auf. Sie ist im IR-Spektrum stark, im RAMAN-Spektrum schwach ausgeprägt.
3. Das Spektrum des Si_2Br_6 -II zeigt deutlich das Vorliegen von Si-Br-Bindungen. Eine Erklärung für das Auftreten von zwei Linien im Bereich der Si-Si-Bindung konnte noch nicht gefunden werden. Eine eindeutige Si-O-Si-Bindung liegt nicht vor. Die Absorption im Bereich von 1100 cm^{-1} im IR-Spektrum geht auf die unvermeidliche Hydrolyse zurück.
4. Ein Vergleich der RAMAN-Spektren der drei untersuchten Bromsilane mit einem früher aufgenommenen Spektrum des $(\text{SiBr}_2)_x$ zeigt keinerlei Übereinstimmungen, denn dieses weist nur eine Linie bei ca 247 cm^{-1} und eine sehr starke und breite Bande zwischen 800 und 900 cm^{-1} auf.

Beschreibung der Versuche

I Arbeitsmethoden

a) Sublimation und Fraktionierung im Hochvakuum

Für die Auftrennung der vorliegenden Gemische wurde die Methode der Sublimation im Hochvakuum gewählt. Hier lagen Substanzen vor, die bei Zimmertemperatur praktisch noch keinen Dampfdruck aufwiesen. Es war also notwendig, in einem Raum zu arbeiten, dessen Temperatur über die Zimmertemperatur gesteigert werden konnte. Die Sublimationsapparatur wurde deshalb in einen Trockenschrank eingebaut, der zwei kleine seitliche Öffnungen hatte. Durch eine davon führte ein Glasrohr, das über Kühlfallen die Verbindung zur Hochvakuumapparatur herstellte (Abb. 1).

Diese Versuchsanordnung hatte den Vorteil, daß nicht nur die Gefäße, sondern auch die Rohrleitungen auf einer Temperatur gehalten werden konnten, bei der die Substanzen noch nicht kondensierten. Sie hatte aber den Nachteil, daß eine Verwendung von Hähnen, Schliffen, Stockventilen oder Ähnlichem unmöglich war. Es konnte nur mit Abschmelzstellen und Zerschlagventilen gearbeitet werden. Das brachte es mit sich, daß nach jedem Arbeitsgang die Gefäße abgeschmolzen und mit einer neuen Apparatur in den Trockenschrank eingebaut werden mußten.

Als Bauelemente dienten für diesen Zweck entwickelte Fallen (Abb. 2), die durch Zusammenschmelzen der Rohrenden miteinander verbunden wurden. Zwischen zwei Fallen kam eine Rohrverengung, die das Abschmelzen unter Vakuum gestattete (Abschmelzstelle). Die Fallen trugen Zerschlagventile, um sie wieder an eine neue Apparatur ansetzen zu können und waren außerdem mit kleinen Abschmelzröhrchen versehen. Zur Probenentnahme wurde der gesamte Falleninhalt im Trockenschrank zum Schmelzen gebracht und dann ein Teil der Flüssigkeit in das Röhrchen gegossen. Mit dem Fön oder einer kleinen Flamme wurde die Abschmelzstelle von Substanz befreit und das Röhrchen abgeschmolzen. Zur Schmelzpunktsbestimmung wurde es an einem Thermometer befestigt und in einem kräftig gerührten Glyce-

rinbad vollständig untergetaucht. Dessen Temperatur wurde thermostatisch langsam gesteigert, bis die Substanz schmolz.

Die Röhrrchen dienten darüber hinaus zur Probenentnahme für Analysen und Umsetzungen. Bei geringen Mengen wurden sie auch häufig zur Aufbewahrung der gesamten Fraktion verwendet, vor allem dann, wenn diese gemeinsam mit anderen Fraktionen weiter verarbeitet werden sollte. In diesem Fall wurde nach dem Eingießen der Schmelze die restliche Substanz einsublimiert, indem man die Falle in einem Heizschrank aufhängte, wobei das Röhrrchen in ein Dewargefäß mit flüssiger Luft eintauchte.

Zur Wiedereinführung ins Vakuum diente eine einfache, von O. STECHER entwickelte Vorrichtung (Abb. 3), die bereits wieder mit einer neuen Sublimationsapparatur im Heizschrank verbunden war. Das Röhrrchen wurde gegen den strömenden getrockneten Stickstoff so weit in das Rohr geschoben, daß sich eine mit dem Glasmesser angeritzte Stelle genau an der durch die PVC-Anschette flexiblen Stelle befand. Durch Abbiegen des äußeren Rohrs wurde das innere aufgebrochen und die Bruchstücke mit einem Glasstab in das Gefäß geschoben. Das Rohr wurde - immer noch unter Stickstoff - abgeschmolzen, und nach Evakuieren der Apparatur und Aufheizen des Heizschranks konnte wiederum sublimiert werden.

Für Analysen und Umsetzungen wurden die Röhrrchen nach dem Wägen in entsprechender Weise in die Umsetzungsgefäße eingeführt und die Bruchstücke hinterher zurückgewogen.

Es erwies sich bald als notwendig, Substanzen bei einer Temperatur zu kondensieren, die ebenfalls über der Zimmertemperatur lag, aber von der des Heizschranks verschieden war. Man mußte also eine Falle im Innern des Heizschranks kühlen können. W. ROMACKER fand für dieses Problem eine Lösung durch Verwendung eines Kühlmantelgefäßes (Abb. 4). Durch den Gefäßmantel konnte man aus einem Umlaufthermostaten ein Kühlmittel fließen lassen. Wasser wurde bis 80°C verwendet und durch Schläuche bei der anderen Öffnung des

Heizschrank hereingeführt. Bis 155°C erwies sich Äthylenglykol als besonders geeignet. Außerhalb des Heizschrankes wurde die Verbindung mit dem Thermostaten durch Teflonschläuche hergestellt, im Innern wurden feste Glasverbindungen verwendet. Dabei empfahl es sich, an der tiefsten Stelle des Kühlsystems ein Zerschlagventil anzubringen, um - nach beendetem Versuch - vor dem Absprengen der Nohre das Glykol ablassen zu können.

Wenn man das Mantelgefäß oben mit Watte abdeckte, nahm die Flüssigkeit darin genau die Temperatur des Kühlmantels an, unabhängig von der im Heizschrank herrschenden Temperatur. Bei den ersten Versuchen wurden an Stelle von Teflonschläuchen Silikonkautschukschläuche für die Verbindungen verwendet, und zwar auch im Heizschrank. Dabei zeigte es sich, daß die Schläuche porös wurden.

Eine weitere Möglichkeit, verschiedene Temperaturstufen aufeinander folgen zu lassen, bestand darin, daß man mehrere Heizschränke dicht nebeneinander stellte und die einzelnen Fallen durch die Öffnungen in den Seitenwänden der Schränke miteinander verband.

Vor Beginn eines jeden Versuchs wurde die Apparatur sorgfältig durch Füllen mit Trimethylchlorsilandampf (Me_3SiCl) getrocknet und mit dem Trockenmittel die flüchtigen Produkte der Reaktion mit Wasser (Hexamethyldisiloxan ($\text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_3$) und Chlorwasserstoff) abgezogen ³⁴⁾.

Nach dem Ende der Sublimation wurden die Fallen unter Vakuum an den vorbereiteten Abschmelzstellen voneinander und von der Apparatur abgeschmolzen.

34) D. KREUZBICHLER, Diplomarbeit München 1959.

b) Hochvakuumapparatur nach A.STOCK

Soweit bei den Versuchen Substanzen verwendet wurden und entstanden, die bei Zimmertemperatur flüchtig waren, wurde in einer Apparatur gearbeitet, die im wesentlichen nach A.STOCK ³⁵⁾ gebaut worden war. Sie bestand aus einem Aufbewahrungsteil, einer Fraktioniergruppe, einer Gasmeßgruppe mit Volumenmeßkolben und Tensionsrohr und einer Gassammelpumpe (TOEPLER-Pumpe).

Im Aufbewahrungsteil wurden Flüssigkeiten und Gase untergebracht. In der Fraktioniergruppe konnten die anfallenden Gasgemische aufgetrennt werden. Die einzelnen Fraktionen wurden im Tensionsrohr der Gasmeßgruppe auf ihre Reinheit untersucht und ihre Menge wurde im Volumenmeßkolben bestimmt. Der Wasserstoff wurde in der Gasbürette der TOEPLER-Pumpe gemessen. Über die Substanzleitung konnte trockener Stickstoff in jeden Teil der Apparatur eingeleitet werden.

Eine ausführliche Beschreibung des Arbeitens mit der STOCK-Apparatur liegt von H.LUX ³⁶⁾ vor.

c) Apparatur für die Umsetzungen mit Lithiumalanatlösung und methanolischer Kalilauge (Zersetzungsapparatur)

Die Zersetzungsapparatur war an die Fraktioniergruppe der STOCK-Apparatur angeschlossen, so daß die entstehenden Reaktionsgemische unmittelbar fraktioniert werden konnten. Sie bestand aus einem mit der Apparatur fest verbundenen Zwischenstück mit Schlif-
fen, einem Reaktionsgefäß und einem aufgesetzten Tropftrichter (Abb. 5).

35) A.STOCK, Ber. 50, 989 (1917); Ber. 53, 751 (1920).

36) H.LUX, Anorg. chem. Experimentierkunst, Leipzig 1959.

d) Apparatur für die Umsetzung mit Aluminiumwasserstoffaminat
in Diäthyläther

Eine Lösung von Aluminiumwasserstoffaminat in Diäthyläther bekannten Gehalts befand sich in einem evakuierten Gefäß, das mit kalibrierten Ampullen versehen war. Damit konnten die Mengen für die Umsetzungen dosiert werden. Zum Aufbrechen der abgeschmolzenen Ampullen in der geschlossenen Reaktionsapparatur diente die in Abb. 6 skizzierte Vorrichtung. Die in bestimmter Höhe mit dem Glasmesser angeritzte Ampulle wurde durch die seitliche Öffnung eingeführt. Dann erst wurde die PVC-Manschette mit dem verschlossenen Rohrstück über das Rohrende geschoben. Wenn man beim Darüberschieben nicht den PVC-Schlauch, sondern das Rohrende erwärmte, bekam man hochvakuumdichte Verbindungen. Das noch leere Reaktionsgefäß wurde unten angesetzt und die gesamte Vorrichtung über einen rückwärts befindlichen Schliff mit der Hochvakuumapparatur verbunden, wodurch sie um die Achse A drehbar wurde. Nach dem Evakuieren und Trocknen wurde das Vakuum mit trockenem Stickstoff aufgehoben. Die zu hydrogenierende Substanz kam ebenfalls unter Stickstoff in das Reaktionsgefäß. Nach erneuter Evakuierung wurde Diäthyläther einkondensiert und die Ampulle mittels der PVC-Manschette aufgebrochen. Die Sperrvorrichtung wurde auf die Seite gedreht, so daß der untere Teil der Ampulle in den seitlichen Ansatz rutschen konnte. Von hier ließ sich die Lösung durch Drehen um A ins Reaktionsgefäß gießen. Die Reaktionsprodukte wurden in der Fraktionierungsgruppe aufgetrennt.

II Analysenmethoden

a) Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN

Die vorliegenden Substanzen waren in Benzol löslich, so daß eine molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung möglich war. Dazu wurde ein Proberöhrchen mit Substanz gewogen, im Stickstoffstrom in der beschriebenen Weise (vgl. S. 43) aufgebrochen und in einen in unserem Arbeitskreis entwickelten Schwenkkolben mit Stickstoffansatz (Abb. 7) eingeführt.

In einem für 25 ml eingerichteten Gefrierpunktserniedrigungsapparat war vorher der Schmelzpunkt von reinem Benzol (Benzolum puriss. kryst. von Merck), das mit Natrium von gelöstem Wasser befreit worden war, mit einem BECKMANN-Thermometer bestimmt worden. Dabei waren in den Apparat etwas mehr als 25 ml eingefüllt worden. Davon wurden jetzt genau 25 ml mit einer Pipette entnommen und in den Kolben mit der Substanz gefüllt.

Während sich die Substanz im verschlossenen Schwenkkolben unter Stickstoff auflöste, wurde das restliche Benzol aus dem Apparat entfernt, und dieser wurde sorgfältig getrocknet. Er wurde anschließend mit trockenem Stickstoff gefüllt und der Schwenkkolben mit der Lösung seitlich angesetzt. Beim Schwenken des Kolbens lief die Lösung ein und ihr Schmelzpunkt konnte bestimmt werden. Aus der Differenz Δt der beiden Werte, dem Verhältnis der Einwaagen des Benzols (G) und der zu bestimmenden Substanz (g) - erhalten durch Zurückwägen der Bruchstücke des Röhrchens - und der molaren Gefrierpunktserniedrigung des Benzols (5,13) konnte das Molekulargewicht berechnet werden nach der Formel:

$$M_G = 5,13 \frac{g \cdot 1000}{G \cdot \Delta t}.$$

Die Lösungen wurden sorgfältig unter Stickstoff in ein Kölbchen mit Stickstoffansatz umgefüllt. Die Proben für weitere Analysen wurden mit der Pipette entnommen.

b) Siliciumbestimmung in Form von SiO_2 durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure und Abrauchen im Quarzrohr

Silicium wurde in Form von Siliciumdioxid nach Angaben von J.HUNDECK ³⁷⁾ in der von J.HYDE und R.C.DELONG ³⁸⁾ beschriebenen Weise bestimmt. Bei diesem Verfahren durften natürlich weder Glasbruchstücke anwesend sein, noch konnten Lösungen in Benzol eingesetzt werden. Die Substanzen mußten also direkt in das Quarzrohr eingewogen werden. Dazu wurden sie zuerst in eine Falle sublimiert, die einen schlenkrohrähnlichen Ansatz trug (Abb. 8). Die geschmolzene Substanz wurde in diesen Ansatz gegossen und dieser von der Falle abgeschmolzen. Das seitliche Rohr wurde mit dem Glasmesser angeritzt und bis über die Erweiterung in einen PVC-Schlauch geschoben, der dort fest abschloß. Unter Stickstoff wurde das seitliche Röhrchen abgebrochen und das Rohr oben geöffnet. Jetzt konnte die erstarrte Schmelze mit einem Spatel zerkleinert und unter Stickstoff in ein Schlenkrohr umgefüllt werden. Aus diesem wurden die Proben für die Analysen entnommen.

Die eingewogene Substanz wurde in einem einseitig verschlossenen Quarzrohr von ca 2 cm Durchmesser und 12 bis 13 cm Länge mit 2 - 3 ml etwa halbverdünnter Schwefelsäure versetzt und mit der Sparflamme etwa eine halbe Stunde zu leichtem Sieden erhitzt, bevor mit dem Abrauchen begonnen wurde. Nach dem Ende des Glühens wurde auf exakt eingehaltene gleiche Abkühlzeiten unter gleichen Bedingungen (Exsiccator) bei Leerwägung und Auswaage geachtet.

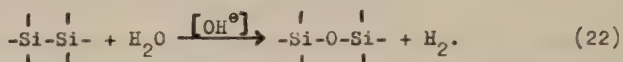
c) Siliciumbestimmung in Form des durch alkalische Hydrolyse entwickelten Wasserstoffs

Eine einfache indirekte Methode der Siliciumbestimmung beruht auf der Tatsache, daß Si-Si-Bindungen im allgemeinen durch Ein-

37) J.HUNDECK, Diss. München 1961.

38) J.F.HYDE, R.C.DE LONG, J. Am. Chem. Soc. 63, 1194 (1941).

wirkung starker Laugen unter Bildung eines Mols Wasserstoff gespalten werden:



Unter der Voraussetzung, daß in der untersuchten Verbindung keine oder eine bekannte Zahl von Si-H-Bindungen vorliegen, die ebenfalls mit Laugen Wasserstoff entwickeln, kann man aus der Menge des entwickelten Wasserstoffs den Siliciumgehalt berechnen.

Bei den vorliegenden Verbindungen ließ sich diese Methode meist anwenden. Die Proben wurden entweder in Probenröhrchen oder in Benzol gelöst in die Zersetzungsapparatur (Abb. 5) eingeführt und mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Dann wurde die Apparatur evakuiert.

Mit Hilfe des Tropftrichters wurde nach Entfernen der Kühlung zunächst reines Methanol zugegeben, worin sich die Substanz unter Methanolyse der Si-Br-Bindungen löste, und anschließend methanolische Kalilauge. Von dieser ist ein entsprechender Überschuß notwendig, um den bei der Methanolyse gebildeten Bromwasserstoff zu neutralisieren.

Der entwickelte Wasserstoff wurde mit der TOEPLER-Pumpe über eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle mit Silicagel, die im Methanol gelöste Luft zurückhielt, abgepumpt und in einer Gasbürette gemessen.

d) Bromidbestimmung nach VOLHARD

Die Lösung aus der alkalischen Hydrolyse wurde zur Bromidbestimmung nach VOLHARD ³⁹⁾ verwendet. Nach Zusatz von Wasser wurden Methanol und Benzol auf dem Wasserbad vertrieben. Von der ausgeschiedenen Kieselsäure wurde abfiltriert und in der Lösung das

³⁹⁾ H. LUX, Praktikum d. quant. anorg. Analyse, München 1949, S. 89.

Bromid bestimmt, indem nach Vorlage von 0,1 n AgNO_3 -Lösung im Überschuß mit 0,1 n NH_4SCN -Lösung zurücktitriert wurde. Als Indikator diente Eisenammoniumalaun, der den Endpunkt durch Auftreten der intensiven roten Farbe des Eisen(III)-thiocyanats anzeigte. Es wurden 10-ml-Büretten verwendet, die noch eine Ablesung von 0,01 ml gestatteten.

1 Die Produkte der Umsetzung von Siliciumtetrabromid mit
Silicium bei 1200°C

1.1 Durchführung der Reaktion

Versuch 1: Darstellung von $(\text{SiBr}_2)_x$ nach M.SCHWEISSER und
M.SCHWARZMANN ^{1) 2)}

Zweck:

Bestätigung der Angaben über Verlauf und Ausbeute an $(\text{SiBr}_2)_x$.

Eingesetzt: 25 g Silicium
236 g Siliciumtetrabromid

Durchführung der Reaktion:

M.SCHWEISSER und M.SCHWARZMANN ^{1) 2)} stellten $(\text{SiBr}_2)_x$ dar, indem sie fein pulverisiertes Silicium mit Siliciumtetrabromid bei 1200°C im Hochvakuum umsetzten. Wir führten die Reaktion nach ihren Angaben durch. Die Ausgangsprodukte Silicium und Siliciumtetrabromid waren erhältlich und mußten nur noch gereinigt werden. Das Silicium mußte fein gemahlen werden, jedoch nicht so fein, daß es vom strömendem Siliciumtetrabromiddampf mitgerissen wurde. Die etwa walnußgroßen Siliciumbrocken wurden mit einer Brechmühle zerkleinert. Eine Siebfraction zwischen 0,075 und 0,1 mm Korngröße wurde abgetrennt und nach der Vorschrift von TUCKER ^{40) 41)} einer Reinigung unterzogen.

Das feingemahlene Silicium wurde zunächst in der Kälte mit einer Mischung aus Wasser, Salzsäure und etwas Salpetersäure, so dann auf dem Wasserbad mit einer Mischung aus Schwefelsäure, Flußsäure und Wasser behandelt. Schließlich wurde mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht.

1) M.SCHWEISSER, M.SCHWARZMANN, Z. Naturf. 11b, 278 (1956).

2) M.SCHWARZMANN, Diss. München 1956.

40) TUCKER, J. Iron Steel Inst. 115, 412 (1929).

41) G.BRAUER, Handb. d. präp. anorg. Chemie, Stuttgart 1954, S.515.

Das Siliciumtetrabromid war mit Brom verunreinigt und wurde mehrere Stunden lang mit Kupferpulver unter Rückfluß gekocht und anschließend über frisches Kupferpulver destilliert.

Die Umsetzung wurde in der in Abb. 9 dargestellten Anordnung durchgeführt. Das fein gemahlene Silicium befand sich in zwei Degussit-Schiffchen im Innern des Pythagorasrohrs an der Stelle, an der es von den vier Heizstäben des Silitstabofens umgeben war. Das Rohr war an den Enden bei C und D mit durchbohrten Gummistopfen verschlossen, die durch Glimmerblättchen gegen die Strahlungshitze geschützt waren. Außerdem wurden die aus dem Ofen herausragenden Teile des Rohres mit Bleischlangen gekühlt, durch welche Leitungswasser floß. In A befand sich das Siliciumtetrabromid.

Die ganze Apparatur wurde zunächst bei geöffnetem Hahn B evakuiert. Dann wurde der Hahn B geschlossen und der Ofen auf die Reaktionstemperatur von 1200°C gebracht, die außen am Rohr mit einem Thermoelement gemessen wurde. Jetzt wurde B wieder geöffnet und damit die Reaktion in Gang gebracht. Als alles Siliciumtetrabromid in A verdampft war, wurde der Ofen abgeschaltet und kühlte ab. Das Vakuum wurde mit trockenem Stickstoff aufgehoben. In Falle E befanden sich nicht umgesetztes Siliciumtetrabromid und ein Teil der flüchtigen Reaktionsprodukte, im Rohr an der gekühlten Zone hinter dem Ofen das $(\text{SiBr}_2)_x$ -Rohrprodukt, das außer mitgerissenem Silicium den Rest der flüchtigen Produkte enthielt.

Da $(\text{SiBr}_2)_x$ bei etwa 150°C zähflüssig wird, kann man es unter Stickstoff aus dem Rohr herausschmelzen. Dazu wurde der Kolben A abgenommen und über B und C ein Stickstoffstrom durch das Rohr geleitet. Jetzt konnte man bei D den Stopfen entfernen, das Rohr aus dem Ofen herausziehen, einen Erlenmeyerkolben über das Ende C stecken und mit Asbestschnur befestigen, die man zwischen Kolbenhals und Rohr stopfte. Mit fächelnder Flamme ließ sich das $(\text{SiBr}_2)_x$ -Rohrprodukt aus dem senkrecht gestellten Rohr unter Stickstoff herausschmelzen.

Die wieder erstarrte Masse wurde in dem mit einem Gummistopfen verschlossenen Erlenmeyerkolben beim Abkühlen auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs so spröde, daß sie beim Schütteln in kleine Stücke zersprang. In dieser Form konnte sie weiter aufgearbeitet werden.

Reaktionsprodukte: 158 g $(\text{SiBr}_2)_x$ -Rohprodukt

45 g nicht umgesetztes Siliciumtetrabromid

14 g kristalline Produkte

Das nicht umgesetzte Silicium war zum Teil im $(\text{SiBr}_2)_x$ -Rohprodukt enthalten und wurde nicht zurückgewogen.

Isolierung des $(\text{SiBr}_2)_x$:

Das Rohprodukt wurde zunächst von unlöslichen Bestandteilen (in der Hauptsache mitgerissenem Silicium) befreit. Abb. 10 zeigt die verwendete Anordnung. Jeweils etwa 50 g des zerkleinerten Rohprodukts wurden bei G in das sorgfältig getrocknete Gefäß eingefüllt. Anschließend wurde der Schliff abgeschmolzen. Jetzt wurde das ganze Gefäß über den Schliff A mit der Hochvakuumapparatur verbunden, evakuiert und an der vorbereiteten Abschmelzstelle bei B abgeschmolzen. In C befand sich das unter Hochvakuum einkondensierte Lösungsmittel, das nach Öffnen des Zerschlagventils D auf das $(\text{SiBr}_2)_x$ -Rohprodukt gebracht wurde. Bei E wurde anschließend abgeschmolzen. Nachdem mit Hilfe des Rührmagneten alles in Lösung gebracht worden war, wurde das Gefäß umgedreht, so daß die Lösung durch die Fritte laufen konnte. Der Rückstand wurde durch Hinaufdestillieren des Lösungsmittels noch ausgewaschen. Dann wurde bei F abgeschmolzen. In der abgeschmolzenen Ampulle befand sich nun eine Lösung, die neben $(\text{SiBr}_2)_x$ noch einen Teil der flüchtigen Produkte enthielt.

Zunächst wurde beim Lösen mit etwa einem Drittel des Rohproduktes nach den Angaben von M. SCHWÄRZMAN²⁾ verfahren und Benzol als Lösungsmittel verwendet. Aus zwei Gründen wurde nach einem besser geeigneten Lösungsmittel gesucht:

2) M. SCHWÄRZMAN, Diss. München 1956.

1. Aus den Benzollösungen schieden sich auch nach der Filtration bei längerem Stehen dunkle, unlösliche Produkte aus, so daß erneut filtriert werden mußte [†]).

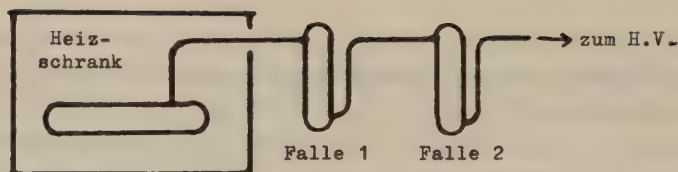
2. Das Benzol war nach dem Abziehen aus der Lösung rot verfärbt. Ebenso waren die kristallinen Produkte bei der Verwendung von Benzol nach dem Austreiben gelbbraun gefärbt. Es war nicht ausgeschlossen, daß diese Erscheinungen auf die Verwendung von Benzol als Lösungsmittel zurückzuführen waren.

Trotz der schwierigeren Handhabung wurde eine Filtration mit Siliciumtetrabromid als Lösungsmittel durchgeführt. Tatsächlich traten die erwähnten Erscheinungen nicht mehr auf. Die kristallinen Fraktionen waren praktisch farblos, und das aus den SiBr_4 -Lösungen erhaltene $(\text{SiBr}_2)_x$ war bernsteinfarben im Gegensatz zu dem aus Benzollösungen erhaltenen dunkelbraunen Produkt.

Ein Vorversuch hatte gezeigt, daß $(\text{SiBr}_2)_x$ nicht spontan mit Brom reagierte, sich dagegen ausgezeichnet in Brom löste. So schien noch ein Versuch angebracht, die Aufarbeitung mit Brom als Lösungsmittel zu versuchen. Es zeigte sich dabei, daß die zu beseitigenden unlöslichen Produkte offenbar mit Brom reagieren. Zudem war das Brom nicht ohne weiteres bei Zimmertemperatur wieder zu entfernen und bei höherer Temperatur trat Reaktion ein. Auf das Verhalten gegenüber Brom wird später eingegangen (vgl. S. 78).

Die Abtrennung des Lösungsmittels und der flüchtigen Produkte erfolgte durch Austreiben im Hochvakuum und fraktionierte Kondensation der flüchtigen Produkte. Das Gefäß mit der Lösung befand sich in einem Heizschrank (Trockenschrank von Kemmert in Schwabach) und war über ein Zerschlagventil mit zwei Fallen außerhalb des Heizschanks verbunden, die ihrerseits mit der Hochvakuumapparatur verbunden waren (vgl. Skizze auf der nächsten Seite).

[†]) Diese Erscheinung geht sicherlich auch auf die Reaktion des noch enthaltenen Si_2Br_6 -II mit Benzol zurück, bei der ein dunkelbraunes, flockiges Produkt entsteht (vgl. S. 16).



Nach dem Evakuieren und Öffnen des Zerschlagventils wurde Falle 2 mit flüssiger Luft gekühlt und bei Zimmertemperatur das Lösungsmittel abgezogen. Als die Hauptmenge in Falle 2 kondensiert war, wurde Falle 1 mit Eiswasser auf 0°C gekühlt und die Temperatur des Heizschrankes ganz langsam bis auf 160°C gesteigert, gegen Ende noch kurze Zeit bis auf ca 220°C . Unter Aufschäumen entwichen restliches Lösungsmittel und die flüchtigen Reaktionsprodukte. Diese schlugen sich hauptsächlich in der 0° -Falle (Falle 1) nieder. Der Rückstand erstarrte beim Abkühlen. Die einzelnen Gefäße wurden voneinander abgeschmolzen.

Vom Rückstand wurden nach dem Zerkleinern durch Abkühlen auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs und Umfüllen unter trockenem Stickstoff in einen Kolben mit angesetztem Hahn zwei Proben entnommen und mit methanolischer Kalilauge zersetzt:

Einwaage	Wasserstoff	
	berechnet	gefunden
192,8 mg	1,02 mmol	1,00 mmol = 98,0 % d. Th.
241,9 mg	1,288 mmol	1,273 mmol = 98,9 % d. Th.

Ausbeute: Aus 50 g $(\text{SiBr}_2)_x$ -Rohprodukt wurden etwa 37 - 38 g fast reines $(\text{SiBr}_2)_x$ erhalten.

Ergebnis:

Die Darstellung des $(\text{SiBr}_2)_x$ gelingt nach den Angaben von M. SCHWARZMANN ²⁾ ohne weiteres mit den angegebenen hohen Ausbeuten. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Aufarbeitung nicht in

2) M. SCHWARZMANN, Diss. München 1956.

Benzol, sondern in Siliciumtetrabromid vorzunehmen. Es schien jedoch ratsam, die Darstellung so vorzunehmen, daß alle Gummiverbindungen durch Schliffe ersetzt wurden, und die Entnahme der Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsgefäß sowie die Auflösung in SiBr_4 unter völligem Luft- bzw. Feuchtigkeitsausschluß vorgenommen werden konnte, um ein ganz einwandfreies Produkt zu erhalten.

Versuch 2: Abänderung des Verfahrens zur Darstellung des $(\text{SiBr}_2)_x$

Zweck:

Gewinnung von $(\text{SiBr}_2)_x$ unter völligem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß, Vereinigung aller Reaktionsprodukte und des Lösungsmittels in einer Vorlage, von der aus die Filtration direkt möglich ist.

Eingesetzt: 27 g Si

ca 400 g SiBr_4 , davon ca 200 g für die Umsetzung verwendet.

Durchführung:

Nach den Erfahrungen des ersten Versuchs wurde die Apparatur in einigen Punkten verbessert (Abb. 11). An die Stelle des Kolbens A mit dem Mahn B trat eine Ampulle mit Zerschlagventil, in die etwa doppelt so viel Siliciumtetrabromid einkondensiert worden war als für die Umsetzung erforderlich. Das Ende D des Pythagorasrohrs wurde mit einem leicht abwärts geneigten Schliffkern mit Ablaufspitze aus Duranglas verschmolzen[†]). Dieser saß mit Siegelack gedichtet in der Schliffhülse eines Rundkolbens, der mit noch zwei weiteren Ansätzen ausgestattet war. Von einem führte ein Rohr mit Abschmelzstelle über eine Schutzfalle zur Hochvakuumapparatur, am anderen befand sich ein Zerschlagventil.

[†]) Daß der Versuch in dieser Weise durchgeführt werden konnte, ist Herrn Wolf, Glasbläsermeister der Firma Bender & Hobein, zu danken, der eine brauchbare Verschmelzung des Pythagorasrohrs mit einem Duranschliff herzustellen verstand.

Als die Apparatur evakuiert und der Ofen auf die Reaktionstemperatur gebracht worden war, wurden Kolben und Schutzfalle mit flüssigem Stickstoff gekühlt und das Zerschlagventil B geöffnet und dadurch die Reaktion in Gang gebracht. Bei dieser Anordnung wurden praktisch alle flüchtigen Substanzen schon im Kolben festgehalten. Außerdem konnte das noch zähflüssig anfallende $(\text{SiBr}_2)_x$ -Rohrprodukt, von keinem Stopfen behindert, in den Glasfortsatz des Rohrs fließen und von dort vorsichtig mit fächernder Flamme in den Kolben weiterbefördert werden. Als etwa die Hälfte des Siliciumtetrabromids umgesetzt war, wurde der Ofen abgeschaltet und nach dessen Erkalten das restliche Siliciumtetrabromid in das Pythagorasrohr destilliert. Von dort lief es in die Vorlage und spülte ^{im} alle noch/Rohr befindlichen Reaktionsprodukte mit heraus. Anschließend wurde das Vakuum mit trockenem Stickstoff aus der Hochvakuumapparatur aufgehoben, unter strömendem Stickstoff das Reaktionsrohr vom Auffanggefäß gelöst und diese mit einem Schliffstopfen - wieder mit weißem Siegelack gedichtet - fest verschlossen.

Bei allen diesen Operationen befand sich das Auffanggefäß über das erwähnte Rohr mit Abschmelzstelle in Verbindung mit der Hochvakuumapparatur, so daß der Stickstoff wieder abgepumpt und das Gefäß sorgfältig evakuiert werden konnte, ehe es vom Hochvakuum abgeschmolzen wurde.

Das Auffanggefäß enthielt alle flüchtigen und nichtflüchtigen Reaktionsprodukte neben der für die Filtration erforderlichen Menge Siliciumtetrabromid. Das erwähnte Zerschlagventil wurde über eine Glasfritte mit einer Ampulle verbunden, die zwei Zerschlagventile trug, sowie eine Verbindung zur Hochvakuumapparatur mit Abschmelzstelle, so daß dieser Teil sorgfältig evakuiert und mit Trimethylchloresilan getrocknet werden konnte. Nach erneutem Evakuieren und Abschmelzen von der Vakuumapparatur wurde das Zerschlagventil am Kolben geöffnet, die Lösung filtriert, der Rückstand mit hinaufdestilliertem SiBr_4 ausgewaschen und die Ampulle schließlich von der Fritte abgeschmolzen.

Die Abtrennung des Lösungsmittels und der flüchtigen Reaktionsprodukte erfolgte in derselben Versuchsanordnung wie bei Versuch 1. Beim Erhitzen auf 220°C hatte sich dort eine Änderung der Farbe nach Orange feststellen lassen, die möglicherweise auf geringfügige Bildung von $(\text{SiBr})_x$ zurückzuführen war. Deshalb wurde dieses Mal die Temperatur nur bis auf 190°C gesteigert, dafür aber mehrere Stunden lang. Das erhaltene Produkt ergab bei der alkalischen Hydrolyse einen um 6 % zu niedrigen Wasserstoffwert. Aus diesem Grund wurde es in der gleichen Anordnung noch einmal einer thermischen Behandlung unterworfen, diesmal jedoch bei etwa 240°C . Dabei ergaben sich neue Ergebnisse, die in Versuch 7 bis 9 beschrieben sind.

Reaktionsprodukte: ca 140 g noch unreines $(\text{SiBr}_2)_x$
ca 40 g kristalline Produkte (die Hauptmenge
ging durch Bruch des Glasgefäßes verloren, ehe das Gewicht festgestellt werden konnte.)
ca 15 g nicht umgesetztes Silicium
230 g nicht umgesetztes Siliciumtetrabromid.

Ergebnis:

Der Vorteil dieser Anordnung liegt darin, daß sich der Lösungsvorgang und die Filtration unmittelbar an die Umsetzung anschließen und dabei jede Berührung mit Feuchtigkeit vermieden wird. Auf diese Weise war es möglich, die Hydrolyse von Si-Br-Bindungen vollständig zu verhindern. Zudem erhält man sämtliche Reaktionsprodukte in einem Gefäß, so daß man sie in aufeinanderfolgenden Arbeitsgängen auftrennen kann in Siliciumtetrabromid, flüchtige Reaktionsprodukte und reines $(\text{SiBr}_2)_x$.

Allerdings hat es sich dabei als schwierig erwiesen, zu einem Produkt zu kommen, das exakt der Formel $(\text{SiBr}_2)_x$ entspricht. Weder durch mehrstündiges Austreiben bei 190°C noch durch kurzfristiges Erhitzen auf 220°C (Versuch 1) ließen sich die flüchtigen Reaktionsprodukte restlos entfernen.

1.2 Die flüchtigen Umsetzungsprodukte, ihre Auftrennung durch Sublimation und fraktionierte Kondensation

Versuch 3: Auftrennung der in Versuch 1 bei der Isolierung des $(\text{SiBr}_2)_x$ ausgetriebenen, auf das SiBr_4 folgenden flüchtigen Produkte in Fraktionen.

Zweck:

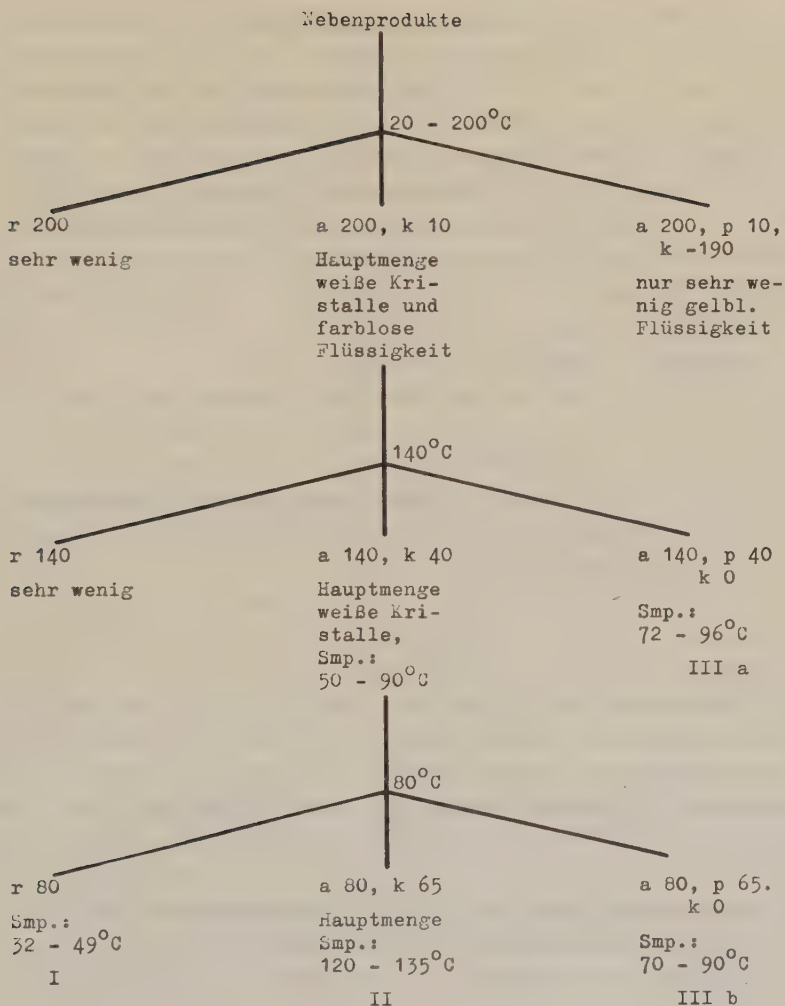
Es sollte festgestellt werden, aus wievielen Komponenten das Gemisch der flüchtigen Produkte bestand.

Durchführung:

Der Inhalt der 0°-Falle zeigte schon äußerlich seine Uneinheitlichkeit. Er bestand aus einem Gemisch aus farblosen, stark lichtbrechenden Kristallen und einer viskosen, ebenfalls farblosen Flüssigkeit. Er wurde in drei Arbeitsgängen durch fraktionierte Kondensation oberhalb Zimmertemperatur bzw. Sublimation auf Rückstand bei bestimmter Temperatur zerlegt in drei Hauptfraktionen (vgl. Schema 1, Seite 60).

Zunächst sollte geprüft werden, ob bei der Austreibung bis 220°C aus dem $(\text{SiBr}_2)_x$ -Rohprodukt Schwererflüchtiges mitgeschleppt worden war. Deshalb wurde im ersten Arbeitsgang die Temperatur langsam bis auf 200°C gesteigert. Die flüchtigen Produkte wurden in zwei hintereinander geschalteten Fallen von +10°C (Temperatur des fließenden Wassers) und -190°C aufgefangen. Es blieb nur ein ganz geringfügiger Rückstand (unter 100 mg) und in der -190°-Falle fanden sich einige Tropfen einer gelben Flüssigkeit. Praktisch das gesamte Material hatte sich bis 200°C austreiben lassen und kondensierte bei +10°C. Es wurde ein zweites Mal fraktioniert.

Beim zweiten Arbeitsgang wurde die Temperatur nur bis 140°C gesteigert. Auch diesmal blieb nur ein geringfügiger Rückstand. In der ersten Falle (im Heizschrank) kondensierte bei einer Temperatur von +40°C nicht mehr die gesamte Substanz. Etwa 5 % der Gesamtmenge schlugen sich in der nächsten, auf 0°C gekühlten Falle nieder (Fraktion III a). Das Kondensat der 40°-Falle zeigte einen Schmelzbereich von 50 - 90°C.



a 80 = ausgetrieben bei 80°C
r 80 = Rückstand bei 80°C
k 65 = kondensiert bei 65°C
p 65 = passierte 65°C

Schema 1

Das Kondensat der 40°-Falle wurde einer dritten Fraktionierung unterworfen. Bei der Austreibungstemperatur von 80°C blieb ein flüssiger Rückstand von ca 5 - 10 % der Gesamtmenge, der erst nach einigen Tagen erstarrte (Fraktion I). In der ersten Falle, die auf einer Temperatur von 65°C gehalten worden war, schlug sich die Hauptmenge nieder (Fraktion II). Wiederum etwa 5 % passierten die 65°-Falle und kondensierten in der folgenden 0°-Falle (Fraktion III b). Fraktion III a und III b wurden zur Fraktion III vereinigt.

Ergebnis:

Es wurden drei Hauptfraktionen erhalten:

Fraktion I - r 80. Die farblose Flüssigkeit erstarrte erst nach einigen Tagen und zeigte dann einen Schmelzbereich von 32 - 49°C.

Fraktion II - a 80, k 65. Weiße Kristalle, Schmelzbereich zwischen 120 und 135°C. Diese Fraktion stellte die Hauptmenge dar.

Fraktion III - p 40, k 0 + p 65, k 0. Weiße Kristalle, Schmelzbereich etwa 70 - 90°C.

1.2.1 Die Fraktion I: Si_3Br_8

Versuch 4: Die Isolierung von Si_3Br_8

Zweck:

Die Substanz, die in Fraktion I noch stark verunreinigt vorlag, sollte isoliert und charakterisiert werden.

Durchführung:

Das Substanzgemisch aus Fraktion I wurde noch zweimal der fraktionierten Kondensation unterworfen, wobei bis 130°C ausgetrieben und über eine 80°-Falle kondensiert wurde. Der Inhalt der 80°-Falle der letzten Fraktionierung zeigte einen Schmelzpunkt von 45 - 47°C. Die Analyse ergab die für Si_3Br_8 errechneten Werte:

a) Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN

Einwaage Benzol	Einwaage Substanz	Δt	MG
21,98 g	1,1512 g	0,389°C	690,7 (ber.: 723,5)

b) Wasserstoffbestimmung aus der alkalischen Hydrolyse

Einwaage Substanz	Wasserstoff gef.	Si-Si/Mol
460,5 mg = 0,636 mmol	1,22 mmol	1,91 (ber.: 2,00)

c) Brombestimmung nach VOLHARD

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 AgNO ₃	% Brom
46,1 mg = 0,0637 mmol	5,06 ml (F = 1,000)	87,7 (ber.: 88,4)

Ergebnis:

1. Aus den Nebenprodukten der $(\text{SiBr}_2)_x$ -Darstellung läßt sich die Verbindung Si_3Br_8 gewinnen, wenn man aus dem Substanzgemisch im Hochvakuum alles bis 80°C flüchtige austreibt und den Rückstand in der beschriebenen Weise fraktioniert, wobei man wohl zur Gewinnung eines ganz reinen Produktes zweckmäßigerweise statt bei 80°C bei 90 - 95°C kondensiert.

2. Die aufgefundene Substanz ist in der Literatur noch nicht beschrieben. A.BESSON und L.FOURNIER ⁶⁾ geben für die Substanz, der sie die Formel Si_3Br_8 zuschrieben, einen völlig anderen Schmelzpunkt an (133°C).

3. M.SCHMEISSER und M.SCHWARZMANN ^{1) 2)} gaben an, bei der Darstellung von $(\text{SiBr}_2)_x$ trete nur Si_2Br_6 als Nebenprodukt auf. Bei

1) M.SCHMEISSER, M.SCHWARZMANN, Z. Naturf. 11b, 278 (1956).

2) M.SCHWARZMANN, Diss. München 1956.

6) A.BESSON, L.FOURNIER, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 151, 1055 (1910).

weitgehend gleicher Versuchsführung ließ es sich jedoch feststellen, daß auch Si_3Br_8 zu den Reaktionsprodukten gehört. Das Auftreten von - allerdings nur geringfügigen - Rückständen bei 200° und 140°C in Versuch 3 deutet darauf hin, daß auch noch $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ in geringen Mengen entsteht. Wenn man für die Bildung von Si_2Br_6 bei der Reaktion von Silicium mit Siliciumtetrabromid bei 1200°C denselben Mechanismus annimmt, wie er bei vergleichbaren Bedingungen für die Bildung von Chlorsilanen gefordert wurde ¹⁴⁾, nämlich die Anlagerung von SiX_2 an SiX_4 zu Si_2X_6 , das teilweise weiterreagiert: $\text{Si}_2\text{X}_6 + \text{SiX}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{X}_8$ usw. ($\text{X} = \text{Cl}$ bzw. Br), so war es eigentlich unwahrscheinlich, daß die Reaktion hier beim Si_2Br_6 stehen bleiben sollte. Es waren vielmehr in mit der Kettenlänge abnehmender Menge höhere Verbindungen zu erwarten. Das Auftreten von Si_3Br_8 und die aufgefundenen Mengenverhältnisse bestätigten den vermuteten Bildungsmechanismus.

1.2.2 Die Fraktion II: Si_2Br_6

Versuch 5: Die Isolierung von Si_2Br_6

Zweck:

Die Verbindungen SiBr_4 , Si_2Br_6 , Si_3Br_8 und $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ bilden die homologe Reihe der Bromsilane. Bei homologen Reihen beobachtet man eine Abnahme der Flüchtigkeit mit zunehmendem Molekulargewicht. Deshalb sollten die in ihrer Flüchtigkeit zwischen dem bereits bekannten SiBr_4 und dem neu aufgefundenen Si_3Br_8 liegenden Fraktionen in der Hauptsache aus Si_2Br_6 bestehen. Die Isolierung des Si_2Br_6 war vor allem deshalb wünschenswert, weil Klarheit über die physikalischen Eigenschaften dieser Substanz gewonnen werden mußte. Während in der Literatur für Si_2Br_6 ein Schmelzpunkt von 95°C angegeben wird ^{2) 6) 11)}, analysierte I. MÜLTER ³⁾ eine von W. ROMACKER aus Silicium und Kupfer(I)-bromid bei $280 - 300^\circ\text{C}$ dargestellte Sub-

2) M. SCHWARZMANN, Diss. München 1956.

3) I. MÜLTER, Diplomarbeit München 1959.

6) A. BESSON, L. FOURNIER, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 151, 1055 (1910).

11) W. C. SCHUMB, Inorg. Synth. Bd. II, S. 98.

14) H. SCHÄFER, Z. anorg. allg. Ch. 274, 265 (1953).

stanz mit einem Schmelzbereich von $120 - 130^{\circ}\text{C}$ und fand, daß sie die für Si_2Br_6 errechneten Werte ergab. Um diese Unstimmigkeiten aufzuklären, war es notwendig, Si_2Br_6 zu isolieren und seine physikalischen Eigenschaften zu untersuchen.

Durchführung:

Die Fraktion II wurde zunächst einmal über eine 80° -Falle kondensiert, um Schwererflüchtiges zurückzuhalten. Bei 80°C ergab sich jedoch nur ganz geringfügige Kondensation. Praktisch die gesamte Menge passierte diese Temperatur. Es wurde versucht, durch fraktionierte Kondensation über eine 50° -Falle reines Si_2Br_6 zu isolieren. Das Kondensat der 50° -Falle zeigte jedoch noch keinen scharfen Schmelzpunkt ($129 - 136^{\circ}\text{C}$). Auch die weiteren Fraktionierungen, bei denen bei 65°C kondensiert wurde, führten zu keinem wesentlich besseren Ergebnis. Nach der vierten Fraktionierung hatte die Substanz immer noch einen Schmelzbereich von $135 - 137^{\circ}\text{C}$. Dabei erwies es sich als besonders schwierig, eine in ihrer Flüchtigkeit zwischen dieser und dem SiBr_4 liegende weitere kristalline Substanz abzutrennen. Erst durch Anwendung einer Methode, die wir als destillative Extraktion bezeichneten, wurde ein reines Produkt erhalten.

Die Anordnung für diese Methode zeigt Abb. 12. Eine Lösung des noch nicht ganz reinen Si_2Br_6 in SiBr_4 befand sich in einer Ampulle im Innern des Heizschrankes. Sie war über ein Zerschlagventil verbunden mit einem Auffanggefäß außerhalb, daß am unteren Ende einer kleinen Kolonne saß. Über ein Rohr mit Abschmelzstelle wurde die Verbindung zur Hochvakuumapparatur hergestellt. Nach dem Trocknen mit Trimethylchlorsilan und dem Evakuieren wurde das ganze System vom Hochvakuum abgeschmolzen. Das Zerschlagventil an der Ampulle mit der Lösung wurde geöffnet und das SiBr_4 ausgetrieben. Da der Heizschrank alle aufsteigenden Rohrleitungen auf der gleichen Temperatur wie die Ampulle hielt, fand das Austreiben in dieser Richtung ohne Dephlegmation statt. Dabei schleppte das SiBr_4 eine kleine Menge des in größerer Konzentration vorliegenden Si_2Br_6 mit.

War alles SiBr_4 ausgetrieben, ließ man den Trockenschrank auskühlen. Das SiBr_4 wurde daraufhin mit Hilfe eines Wasserbades zurückdestilliert, diesmal über die kleine Kolonne, so daß die mitgeschleppte Substanz zurückblieb. Durch ständige Wiederholung dieser zwei Vorgänge (20 - 30 mal), ließen sich schließlich größere Mengen eines reineren Produktes als Extrakt gewinnen, während sich die Verunreinigung im Rückstand anreicherte. Ausgetrieben wurde bei etwa 40°C , zurückdestilliert wurde in einem Wasserbad von etwa $50 - 60^\circ\text{C}$. Das angesammelte Extrakt wurde in einer neuen Extraktionsreihe als Ausgangsprodukt eingesetzt, und derselbe Vorgang wurde anschließend noch zweimal wiederholt.

Das so gewonnene Si_2Br_6 zeigt einen Schmelzpunkt von 139°C ($138,8 - 139,5^\circ\text{C}$). Bei $98 - 100^\circ\text{C}$ erfährt es einen Modifikationswandel, der sich dadurch bemerkbar macht, daß eine erstarrte Schmelze unterhalb dieser Temperatur undurchsichtig weiß ist und oberhalb glasartig durchsichtig. Die Analysen ergaben folgende Werte:

a) Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN

Einwaage Benzol	Einwaage Substanz	Δt	MG
21,98 g	0,6524 g	$0,281^\circ\text{C}$	541,9
21,98 g	0,2756 g	$0,124^\circ\text{C}$	518,7
21,98 g	0,5980 g	$0,269^\circ\text{C}$	518,8
(ber.: 535,6)			

b) Siliciumbestimmung durch Abbrauchen mit Schwefelsäure

Einwaage Substanz	Auswaage SiO_2	% Si
251,1 mg	53,6 mg	9,97
88,2 mg	18,3 mg	9,69
(ber.: 10,48)		

c) Wasserstoffbestimmung aus der alkalischen Hydrolyse

Einwaage Substanz	Wasserstoff gef.	Si-Si/Mol
263,1 mg = 0,491 mmol	0,476 mmol	0,969
121,3 mg = 0,226 mmol	0,223 mmol	0,986
152,8 mg = 0,285 mmol	0,303 mmol	1,06
635,3 mg = 1,186 mmol	1,170 mmol	0,984
(ber.: 1,000)		

d) Brombestimmung nach VOLHARD

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 AgNO ₃	% Br
24,3 mg = 0,045 mmol	2,70 ml (F = 1,000)	89,0
47,9 mg = 0,089 mmol	5,28 ml (F = 1,000)	88,5
(ber.: 89,5)		

Ergebnis:

Unter den flüchtigen Produkten der (SiBr₂)_x-Darstellung stellt Si₂Br₆ die Hauptmenge dar. Im Gegensatz zu den Angaben der Literatur zeigt die Substanz einen Schmelzpunkt von 139°C (138,8 - 139,5°C). Außerdem hat es sich gezeigt, daß unerwarteterweise noch eine weitere Substanz im Reaktionsendgemisch vorliegt, die in ihrer Flüchtigkeit zwischen dem SiBr₄ und dem Si₂Br₆ liegt.

1.2.3 Die Fraktion III: Ein zweites Si₂Br₆ (Si₂Br₆-II)

Versuch 6: Die Untersuchung der Fraktion III

Zweck:

Bei der Isolierung des Si₂Br₆ (Versuch 5) hatte es sich gezeigt, daß im Gemisch der flüchtigen Nebenprodukte der (SiBr₂)_x-Darstellung noch eine weitere Substanz enthalten ist, die in ihrer Flüchtigkeit zwischen dem Si₂Br₆ und dem SiBr₄ liegt. Auf Grund der Darstellungsweise (Umsetzung von Silicium mit Siliciumtetrabromid im Hochvakuum) konnte diese Substanz auch nur aus Silicium

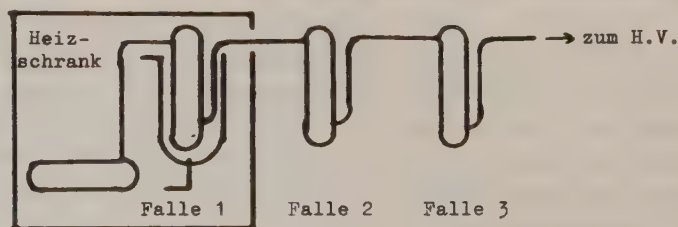
und Brom bestehen. Das Auftreten einer solchen Verbindung in diesem Flüchtigkeitsbereich schien undenkbar und konnte nicht erwartet werden. Es war also zu untersuchen, welche Zusammensetzung ihr zukommt. Unter Umständen war dabei eine Erklärung für die Unstimmigkeiten um den Schmelzpunkt von Si_2Br_6 zu finden.

Durchführung:

Es war zu erwarten, daß die gesuchte Substanz besonders reichlich in der Fraktion III aus Versuch 3 enthalten war. Deshalb wurde hier mit der Aufarbeitung begonnen. In die Aufarbeitung wurden jedoch auch die flüchtigste Fraktion kristalliner Produkte aus Versuch 2 einbezogen.

Die Substanz, um die es sich handelte, war zweifellos flüchtiger als das bereits isolierte Si_2Br_6 . Nichtsdestoweniger hatte sie sich nur sehr mühsam abtrennen lassen. Man konnte somit erwarten, daß umgekehrt die Abtrennung des Si_2Br_6 von dieser Substanz große Schwierigkeiten bereiten würde.

Die Isolierung erfolgte in vier Reihen von Fraktionierungen. Es wurde immer mit derselben Anordnung gearbeitet: Im Innern des Heizschanks befand sich anschließend an das Austreibungsgefäß die erste Falle, deren Temperatur mit Hilfe eines Umlaufthermostaten konstant gehalten wurde. Die zweite Falle setzte die Fraktionierapparatur außerhalb des Heizschanks fort. Sie wurde auf der Temperatur des fließenden Wassers gehalten ($12 - 14^\circ\text{C}$). Eine weitere Falle wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um die Substanzen festzuhalten, die 12° passierten. In dieser Falle schlugen sich bei allen Fraktionierungen nur ganz geringe Substanzmengen nieder,



die noch nicht weiter untersucht wurden. Innerhalb einer Reihe von Fraktionierungen wurde stets die bei höherer Temperatur kondensierte Fraktion wieder eingesetzt. Aus dem Ausgangsgefäß wurde immer die gesamte Substanz ausgetrieben. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Arbeitsgänge und Fraktionen ist in Tabelle 6 (Seite 69) wiedergegeben.

Auf diese Weise gelang die Isolierung einer farblosen kristallinen Substanz, die zwischen 73 und 75°C schmolz. Die Analysen ergaben folgende Werte:

a) Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN

Einwaage Benzol	Einwaage Substanz	Δt	MG
21,98 g	1,2635 g	0,562°C	524,7
21,98 g	1,6890 g	0,738°C	534,1
			(ber.: 535,6)

b) Siliciumbestimmung durch Abbrauchen mit Schwefelsäure

Einwaage Substanz	Auswaage SiO_2	% Si
213,4 mg	45,2 mg	9,89
161,7 mg	34,6 mg	10,0
		(ber.: 10,48)

c) Brombestimmung nach VOLHARD

Einwaage Substanz	Verbrauch $n/10 \text{ AgNO}_3$	% Br
50,5 mg = 0,094 mmol	5,56 ml ($F = 1,000$)	87,9
34,4 mg = 0,064 mmol	3,84 ml ($F = 1,000$)	89,9
23,9 mg = 0,044 mmol	2,66 ml ($F = 1,000$)	89,6
		(ber.: 89,5)

Aus der Bestimmung des Molekulargewichts, des Silicium- und des Bromgehalts ergab sich auch für diese Verbindung die Zusammensetzung, die der Formel Si_2Br_6 entspricht. Zur Unterscheidung wurde sie als Si_2Br_6 -II bezeichnet.

Tabelle 6
Isolierung des Si₂Br₆-II

Ausgangsmaterial: Fraktion III aus Versuch 3 vereinigt mit den flüchtigsten kristallinen Produkten aus Versuch 2, zusammen etwa 6 g (Smp. 65 - 90°C).

Kondensat der Falle 1			Kondensat der Falle 2		
Fraktion ⁺)	geschätzte Menge	Smp. °C	Fraktion	geschätzte Menge	Smp. °C
<u>1. Reihe</u>					
a) a 100, k 55	5 g	73 - 85	p 55, k 13	1 g	69 - 71
b) a 120, k 55	3,5 g	73 - 90	p 55, k 13	1,5 g	72 - 78
c) a 90, k 55	2 g	74 - 97	p 55, k 14	1,5 g	72 - 80
d) a 70, k 55	fast nichts	-	p 55, k 13	2 g	73 - 95
<u>2. Reihe</u>					
Als Ausgangsmaterial wurden vereinigt aus der <u>1. Reihe</u> - Fraktionierung a), b) und c) die Fraktionen p 55 (Falle 2).					
a) a 100, k 45	3,5 g	72 - 91	p 45, k 12	0,5 g	69 - 72
b) a 70, k 45	2 g	73 - 88	p 45, k 13	1,5 g	71 - 73
c) a 70, k 45	1,5 g	73 - 91	p 45, k 12	0,5 g	72 - 75
<u>3. Reihe</u>					
Als Ausgangsmaterial wurden vereinigt alle Schmelzpunktsproben der Falle 1 aus der <u>1. Reihe</u> (k 55) und aus der <u>2. Reihe</u> (k 45), sowie aus der <u>1. Reihe</u> - Fraktionierung d) die Fraktion p 55, k 13 und aus der <u>2. Reihe</u> - Fraktionierung c) die Fraktion a 70, k 45, zusammen etwa 4 g.					
a) a 70, k 45	3,5 g	n.b.	p 45, k 12	0,5 g	71 - 73
b) a 70, k 45	2,5 g	n.b.	p 45, k 12	1 g	71 - 73
c) a 70, k 45	1 g	73 - 96	p 45, k 12	1,5 g	72 - 73
d) a 70, k 45	0,7 g	90 - 98	p 45, k 14	0,3 g	72 - 75
<u>4. Reihe</u>					
Als Ausgangsmaterial wurden vereinigt alle bei 12 - 14°C kondensierten Fraktionen aus der <u>2. und 3. Reihe</u> , zusammen etwa 5,7 g.					
a) a 90, k 30	5,6 g	72 - 74	p 30, k 12	0,1 g	n.b.
b) a 60, k 50	fast kein Kondensat	-	p 50, k 13	5,6 g	73 - 75

⁺) a 100 = ausgetrieben bis 100°C
k 55 = kondensiert bei 55°C
p 55 = passierte 55°C

Die Verbindung zeigt in einigen chemischen Eigenschaften starke Abweichungen von den übrigen untersuchten Verbindungen. Am auffallendsten war das fast völlige Ausbleiben einer Wasserstoffentwicklung bei der Umsetzung mit methanolischer Kalilauge:

Einwaage Substanz	Wasserstoff gef.
238,9 mg = 0,45 mmol	0,03 mmol
743,0 mg = 1,39 mmol	0,035 mmol
505,4 mg = 0,94 mmol	0,016 mmol

Die geringen Mengen Wasserstoff, die sich entwickelten, deuten darauf hin, daß trotz der langwierigen Trennungszurückgewinnung noch etwa 2 % normales Si_2Br_6 enthalten waren, worauf auch das Schmelzintervall von zwei Grad zurückzuführen sein dürfte [†]).

Ebenfalls stark abweichend von den übrigen untersuchten kristallinen Silicium-Brom-Verbindungen war das Verhalten gegenüber Benzol, wie sich beim Versuch einer Untersuchung des RAMAN-Spektrums in Benzol ergeben hatte. Die Substanz löste sich zwar ebenso gut in Benzol wie jene, unter dem Einfluß des Tageslichts färbte sich die Lösung rasch gelb. Im intensiven Licht der RAMAN-Lampen schied sich aus der Lösung - immer noch bei völligem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß - ein brauner flockiger Niederschlag aus. Die Substanz läßt sich aus der so veränderten Lösung durch Fraktionierung zurückgewinnen. Sie ist dann gelb gefärbt, zeigt jedoch immer noch einen Schmelzpunkt von 73 - 75°C und kann durch einige

[†]) Das Ausbleiben einer Wasserstoffentwicklung führte vorübergehend zu der Vermutung, es könne ein Hexabromdisiloxan ($\text{Si}_2\text{Br}_6\text{O}$) vorliegen. Abgesehen davon, daß diese Verbindung bereits zweimal in der Literatur mit einem Schmelzpunkt von etwa 28°C beschrieben ist ^{10) 42)}, war durch den sorgfältigen Feuchtigkeitsausschluß das Auftreten dieser Substanz in solchen Mengen unmöglich. Die Untersuchung der RAMAN- und IR-Spektren erbrachte ebenfalls den Gegenbeweis (vgl. Abschnitt 6, Seite 37).

10) J.C.SCHUBB, C.E.KLEIN, J. Am. Chem. Soc. 59, 261 (1937).

42) H.KREIBER, W.WISFELD, B. Ann. 517, 197 (1935).

Fraktionierungen wieder rein weiß erhalten werden. Das abgezogene Benzol ist anfangs gelb gefärbt, mit der Zeit wird es dunkelviolet. Zur Vermeidung dieser Erscheinungen wurden die oben angeführten Molekulargewichtsbestimmungen im Dunklen durchgeführt.

Ergebnis:

Aus den Fraktionen, die in ihrer Flüchtigkeit zwischen Si_2Br_6 und SiBr_4 liegen, läßt sich eine farblose kristalline Substanz vom Schmelzpunkt $73 - 75^\circ\text{C}$ isolieren. Auf Grund der Analysenwerte kommt ihr ebenfalls die Zusammensetzung zu, die der Formel Si_2Br_6 entspricht. Zur Unterscheidung wird sie als Si_2Br_6 -II bezeichnet. In ihren Eigenschaften weicht sie von den bis dahin isolierten Verbindungen Si_2Br_6 und Si_3Br_8 und dem später isolierten $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ in ihrem Verhalten gegenüber methanolischer Kalilauge ab, sowie gegenüber Benzol unter Lichteinfluß.

Mit der Isolierung dieser Substanz wurde eine bisher noch nicht beobachtete Art der Isomerie entdeckt.

Eine Verbindung mit dem Schmelzpunkt 95°C war nicht feststellbar, obwohl mit großer Sorgfalt und großem Zeitaufwand danach gesucht wurde.

2 Die flüchtigen Produkte aus der thermischen Behandlung des $(\text{SiBr}_2)_x$ bei 240°C

2.1 Durchführung der Thermolyse, Untersuchung des Rückstands

Versuch 7: Thermische Behandlung von $(\text{SiBr}_2)_x$ bei 240°C

Zweck:

Das bei Versuch 2 erhaltene nichtflüchtige Material ergab bei der alkalischen Hydrolyse mit methanolischer Kalilauge nur 94 % der für $(\text{SiBr}_2)_x$ errechneten Wasserstoffmenge. Das bedeutete, daß noch etwa 10 % flüchtige Produkte enthalten waren. Auch durch mehrstündiges Austreiben bei 190°C ließen sich diese also nicht entfernen. Versuch 1 hatte gezeigt, daß auch kurzzeitiges Erhitzen auf 220°C ein Produkt ergab, daß bei der alkalischen Hydrolyse nur 98 - 99 % der berechneten Wasserstoffmenge entwickelte. Es sollte nun versucht werden, welches Ergebnis durch mehrstündiges Erhitzen auf 240°C zu erzielen war.

Durchführung:

140 g $(\text{SiBr}_2)_x$, das noch etwa 10 % flüchtige Siliciumbromide enthielt, wurde im Hochvakuum mehrere Stunden lang im Heizschrank auf 240°C erhitzt. Die dabei ausgetriebenen flüchtigen Produkte wurden in einer auf 0°C gekühlten Falle aufgefangen.

Nach Abschalten des Heizschrankes enthielt diese Falle ein Gemisch von Kristallen und Flüssigkeit in unerwartet großer Menge. Der Rückstand hatte sich etwas nach Orange verfärbt, war aber immer noch in SiBr_4 löslich. Zwei Proben wurden entnommen und mit methanolischer Kalilauge hydrolysiert:

Einwaage	Wasserstoff		
	gef.	ber. f. $(\text{SiBr}_2)_x$	ber. f. $(\text{SiBr})_x$
142,9 mg	0,99 mMol	0,761 mMol	1,99 mMol
147,4 mg	1,03 mMol	0,785 mMol	2,05 mMol

Der gefundene Wasserstoffwert lag um etwa 30 % über dem für $(\text{SiBr}_2)_x$ berechneten. Daraus ging hervor, daß hier bereits ein Gemisch aus $(\text{SiBr}_2)_x$ und $(\text{SiBr})_x$ vorlag, bestehend aus 77 % $(\text{SiBr}_2)_x$ und 23 % $(\text{SiBr})_x$.

Reaktionsprodukte: 74 g Rückstand (77 % $(\text{SiBr}_2)_x$ und
23 % $(\text{SiBr})_x$).
66 g flüchtige Produkte.

Ergebnis:

Während weder durch längeres Austreiben bei 190°C noch durch kurzzeitiges Erhitzen auf 220°C alle flüchtigen Siliciumbromide restlos aus $(\text{SiBr}_2)_x$ entfernt werden können, tritt bei längerer Behandlung bei 240°C bereits Thermolyse ein, wie die starke Gewichtsabnahme des Rückstands zeigt und dessen Zusammensetzung. Diese läßt sich aus der Menge des bei der alkalischen Hydrolyse entwickelten Wasserstoffs berechnen zu 77 % $(\text{SiBr}_2)_x$ und 23 % $(\text{SiBr})_x$.

2.2 Die Auftrennung der flüchtigen Produkte in Fraktionen, die Isolierung eines $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$

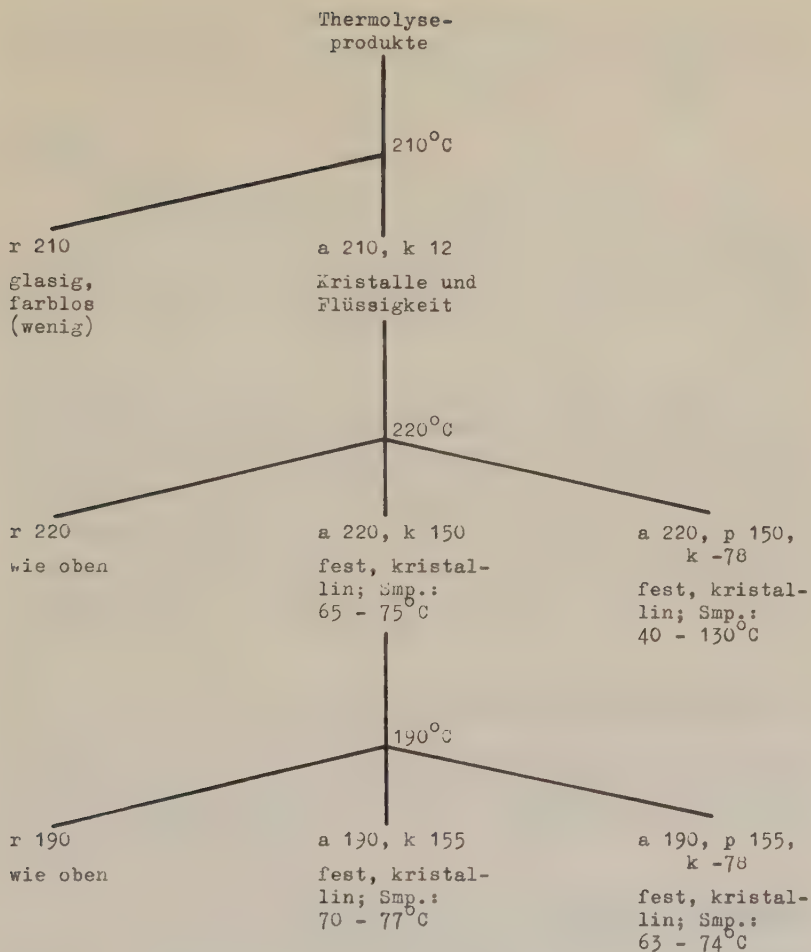
Versuch 8: Auftrennung der flüchtigen Thermolyseprodukte in Fraktionen und deren Untersuchung

Zweck:

Die Thermolyseprodukte - ein Gemisch aus Kristallen und Flüssigkeit - waren offensichtlich uneinheitlich. Es sollte deshalb untersucht werden, welche Verbindungen entstanden waren und in welchen Mengenverhältnissen.

Durchführung:

Zuerst sollten die schwerstflüchtigen Bestandteile abgetrennt werden. Dies geschah in drei Arbeitsgängen (vgl. Schema 2, S. 74). Als erstes wurde alles bis 210°C flüchtige ausgetrieben und in einer mit fließendem Wasser auf ca 12°C gehaltenen Falle konden-



Schema 2

siert. Darin befand sich praktisch die gesamte Menge, wiederum ein Gemisch von Kristallen und viskoser Flüssigkeit. Im Ausgangsgefäß fand sich ein geringer glasiger, farbloser Rückstand.

Bei der zweiten Fraktionierung wurde etwa bis 220°C ausgetrieben; im Heizschrank befand sich diesmal eine auf 150°C gehaltene Falle. Darin schlug sich etwa ein Viertel der gesamten Menge als Flüssigkeit nieder, die beim Abkühlen erstarrte. Alles übrige kondensierte in einer zweiten Falle außerhalb des Heizschrankes bei -78°C und war bei Zimmertemperatur ebenfalls fest und kristallin.

Das Kondensat 150°C wurde einer dritten Fraktionierung unterworfen, wobei bis 190°C ausgetrieben und bei 155°C kondensiert wurde. Die 155°C -Falle wurde nur von einer kleinen Menge passiert; das Kondensat 155°C zeigte einen Schmelzpunkt von $70 - 77^{\circ}\text{C}$. Es wurde noch einmal über 155°C fraktioniert, wobei wiederum nur eine ganz geringe Menge passierte. Die Substanz zeigte jetzt einen Schmelzpunkt von $77 - 78^{\circ}\text{C}$. Die Analysen ergaben Werte, die der Zusammensetzung $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ entsprachen:

a) Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN

Einwaage Benzol	Einwaage Substanz	Δt	MG
21,98 g	1,2405 g	$0,332^{\circ}\text{C}$	872,1
			(ber.: 911,4)

b) Wasserstoffbestimmung aus der alkalischen Hydrolyse

Einwaage Substanz	Wasserstoff gef.	Si-Si/Mol
248,1 mg = 0,272 mmol	0,816 mmol	2,99
		(ber.: 3,00)

c) Brombestimmung nach VOLHARD

Einwaage Substanz	Verbrauch n/10 AgNO_3	% Br
49,6 mg = 0,054 mmol	5,34 ml (F = 1,000)	86,0
		(ber.: 87,7)

Die Fraktion a 220, p 150, k -78 aus der zweiten Fraktionierung der Thermolyseprodukte wurde in der bereits beschriebenen Weise weiter untersucht. Dabei zeigte es sich, daß sie neben $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ und kleineren Mengen beider Si_2Br_6 in der Hauptsache aus Si_3Br_8 bestand.

Insgesamt setzten sich die Produkte der thermischen Behandlung zusammen aus etwa gleichen Mengen eines $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ und Si_3Br_8 neben wesentlich geringeren Mengen beider Si_2Br_6 (zusammen höchstens ein Zehntel der Gesamtmenge).

Ergebnis:

Bei der thermischen Behandlung des $(\text{SiBr}_2)_x$ bei 240°C trat bereits Zersetzung ein. Während M.SCHWARZMANN bei der Thermolyse des $(\text{SiBr}_2)_x$ ausschließlich Si_2Br_6 als flüchtiges Produkt erhalten hatte ²⁾, entstand hier ein Gemisch verschiedener Substanzen. Aus diesen ließ sich durch Austreiben bis 190°C und Kondensation bei 155°C ein $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ isolieren, eine farblose kristalline Substanz mit einem Schmelzpunkt von $77 - 78^\circ\text{C}$.

Diese Verbindung ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Verbindungen der Formel $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ sind zwar bereits zweimal beschrieben, jedoch einmal mit einem Schmelzpunkt von 185°C unter Zersetzung ⁶⁾ und einmal mit einem Schmelzpunkt von $41,2^\circ\text{C}$ ¹⁶⁾. Die aufgefundene Verbindung kann mit keiner der beiden identisch sein.

Neben $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ befand sich im Gemisch in ungefähr gleicher Menge Si_3Br_8 . Diese beiden Verbindungen bildeten den Hauptbestandteil der Thermolyseprodukte, während die beiden Si_2Br_6 nur in ganz geringem Maße enthalten waren.

2) M.SCHWARZMANN, Diss. München 1956.

6) A.BESSON, L.FOURNIER, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 151, 1055 (1910).

16) H.SCHRÖTER, Diss. Aachen 1960.

Versuch 9: Fortsetzung der Thermolyse bei 240°C

Zweck:

Es sollte untersucht werden, ob sich aus dem Rückstand der Thermolyse (Versuch 7) bei gleicher Temperatur noch weitere Zersetzungsprodukte gewinnen lassen.

Durchführung:

Eine Probe des Rückstands von Versuch 7 wurde in der gleichen Anordnung so lange auf 240°C erhitzt, bis keine flüchtigen Substanzen mehr entwichen. In der Vorlage fand sich nur noch eine kleine Menge eines Gemisches aus Kristallen und Flüssigkeit.

Reaktionsprodukte:

Die Auftrennung durch Fraktionierung ergab folgende Zusammensetzung: Über die Hälfte der gesamten Menge bestand aus Si_2Br_6 vom Schmelzpunkt 139°C, dann folgte eine kleinere Menge Si_3Br_8 und noch weniger $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$. Daneben waren geringe Mengen Si_2Br_6 -II und SiBr_4 enthalten.

Als Rückstand blieb eine orange gefärbte, schaumartig aufgeblähte Masse, die sich in SiBr_4 nicht mehr lösen ließ.

Ergebnis:

In der letzten Phase der Thermolyse kehrten sich die Mengenverhältnisse der entstandenen Produkte um. Im Gegensatz zum Ergebnis des ersten Teils der Thermolyse nahm deren Menge vom Si_2Br_6 (Smp. 139°C) zum $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ ab. Neu war das Auftreten einer geringen Menge SiBr_4 .

3 Die flüchtigen Produkte aus der Umsetzung von $(\text{SiBr}_2)_x$ mit Brom

Versuch 10: Umsetzung von $(\text{SiBr}_2)_x$ mit Brom im Molverhältnis 1 : 1 bei Zimmertemperatur

Zweck:

Vorversuche hatten gezeigt, daß sich $(\text{SiBr}_2)_x$ außerordentlich gut in Brom löst, daß es bei Zimmertemperatur langsam damit reagiert, wobei kristalline Substanzen entstehen. Es sollte deshalb untersucht werden, welche Siliciumbromide dabei entstehen, und ob hier etwa eine spezifische Darstellungsweise für das nur schwer zugängliche Si_2Br_6 -II gefunden werden könne.

Eingesetzt: 4,6018 g $(\text{SiBr}_2)_x$ = 24,5 mmol
4,1215 g Br_2 = 25,8 mmol

Durchführung:

$(\text{SiBr}_2)_x$ wurde unter Stickstoff in ein Gefäß mit Rührmagnet eingewogen, das über ein Zerschlagventil mit Abschmelzstelle mit einer Ampulle verbunden war, in der sich das unter Hochvakuum eingekondensierte Brom befand. Das Gefäß trug außerdem noch ein Verbindungsrohr zur Hochvakuumapparatur mit Schliff und Abschmelzstelle und Zerschlagventile für die spätere Entnahme der Reaktionsprodukte. Der Einfüllstutzen für das $(\text{SiBr}_2)_x$ wurde nach dem Einfüllen abgeschmolzen.

Das Gefäß wurde evakuiert und von der Vakuumleitung abgeschmolzen. Nach dem Öffnen des Zerschlagventils konnte das Brom mit dem $(\text{SiBr}_2)_x$ vereinigt und die Ampulle abgeschmolzen werden. Beim Zusammengeben zeigte ein kurzes Aufschäumen, daß die Reaktion eingesetzt hatte. Die Mischung wurde dann etwa zwei Wochen bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wurde der Versuch abgebrochen, obwohl noch reichlich nicht umgesetztes Brom vorhanden war.

Nach dem Abziehen aller flüchtigen Bestandteile zeigte es sich, daß auch nicht umgesetztes $(\text{SiBr}_2)_x$ zurückgeblieben war. Nach Abtrennung des Broms von den flüchtigen Reaktionsprodukten blieb ein Gemisch verschiedener Siliciumbromide übrig. Nach dessen Fraktionierung ergab sich etwa folgende Zusammensetzung.

Reaktionsprodukte: 2,6 g nicht umgesetztes $(\text{SiBr}_2)_x$
2,9 g nicht umgesetztes Brom
2,1 g Si_2Br_6 (Smp. 139°C)
0,5 g $\text{Si}_2\text{Br}_6\text{-II}$
0,4 g Si_3Br_8

Ergebnis:

Die Reaktion zwischen $(\text{SiBr}_2)_x$ und Brom verläuft bei Zimmertemperatur nur sehr langsam. Nach zwei Wochen hatte sich erst etwa ein Drittel der eingesetzten Menge umgesetzt. Die Reaktion führte nicht spezifisch zu einer bestimmten Verbindung, sondern ergab wieder ein Gemisch verschiedener Silicium-Brom-Verbindungen, unter denen Si_2Br_6 (Smp. 139°C) das Hauptprodukt war.

Versuch 11: Umsetzung von $(\text{SiBr}_2)_x$ mit Brom in Gegenwart von SiBr_4 bei 60°C

Zweck:

Es sollte untersucht werden, ob die Reaktion von $(\text{SiBr}_2)_x$ mit Brom in Anwesenheit von SiBr_4 und unter Umständen durch dessen Beteiligung an der Reaktion spezifisch zu einer bestimmten Silicium-Brom-Verbindung führte.

Eingesetzt: 3,1162 g $(\text{SiBr}_2)_x$ = 16,4 mmol
2,4888 g Br_2 = 15,6 mmol
5,8790 g SiBr_4 = 16,9 mmol

Durchführung:

Die drei Ausgangsstoffe wurden in gleicher Weise wie bei Versuch 10 im Reaktionsgefäß vereinigt. Nachdem vier Tage bei Zimmer-

temperatur gerührt worden war, stellte es sich bei einer Untersuchung des Gefäßinhaltes heraus, daß praktisch noch keine Reaktion stattgefunden hatte. Deshalb wurde alles wieder im Gefäß vereinigt und das Gemisch noch weitere sieben Tage bei 60°C gerührt.

Eine orientierende Auftrennung der Reaktionsprodukte ergab, daß sich erst ein kleiner Teil der Ausgangsstoffe umgesetzt hatte, und zwar auch wieder zu einem Gemisch verschiedener Siliciumbromide, wobei ebenfalls Si_2Br_6 (Smp. 139°C) den Hauptbestandteil bildete. Die Reaktion wurde deshalb nicht weitergeführt.

Ergebnis:

In Anwesenheit von SiBr_4 findet bei Zimmertemperatur praktisch noch keine Umsetzung statt. Auch bei 60°C verläuft die Reaktion nur äußerst langsam. Sie führt dabei ebenfalls zu einem Gemisch verschiedener Silicium-Brom-Verbindungen.

4 Die Umsetzung von Silicium-Brom-Verbindungen mit Lithium-
alanat (LiAlH_4) in Diäthyläther

Versuch 12: Umsetzung von LiAlH_4 mit SiBr_4

Zweck:

Es sollte nachgeprüft werden, ob die Umsetzung von Lithiumalanat mit Siliciumtetrabromid ebenso wie die mit Siliciumtetrachlorid bei tiefen Temperaturen quantitativ zu Monosilan führt.

Eingesetzt: 1. Probe: 1,0774 g SiBr_4 = 3,09 mmol

ca 4 mmol LiAlH_4

2. Probe: 0,6606 g SiBr_4 = 1,90 mmol

ca 9 mmol LiAlH_4

Durchführung:

In der Zersetzungsapparatur (Abb. 5) wurden zwei Proben SiBr_4 in Diäthyläther mit flüssigem Stickstoff eingefroren, evakuiert und im Überschuß mit LiAlH_4 in Diäthyläther versetzt. Die Kühlung wurde entfernt, und das Reaktionsgemisch erwärmte sich langsam unter kräftigem Rühren. Bei etwa -90°C begann die Reaktion. Sie ergab bei dieser Temperatur aber nur etwa ein Viertel des erwarteten Monosilans, wie sich aus der Druckzunahme ablesen ließ. Daran änderte auch der vierfache Überschuß an LiAlH_4 nichts (Probe 2). Erst oberhalb 0°C verlief die Reaktion vollständig.

Reaktionsprodukte: 1. Probe: 3,05 mmol SiH_4 (98,7 % d. Th.)

2. Probe: 1,88 mmol SiH_4 (98,9 % d. Th.)

Ergebnis:

Siliciumtetrabromid wird von Lithiumalanat in Diäthyläther erst oberhalb 0°C quantitativ zu Monosilan hydrogeniert. Die Umsetzung unterscheidet sich damit von der mit Chlorsilanen, die bereits bei Temperaturen unter 0°C vollständig reagieren. Das ist nicht darauf zurückzuführen, daß bei tiefen Temperaturen etwa nur ein Wasserstoff des LiAlH_4 reagiert, wie die Umsetzung mit dem vierfachen Überschuß an LiAlH_4 beweist.

Versuch 13: Umsetzung von LiAlH_4 mit Si_2Br_6 (Smp. 139°C)

Zweck:

Um zu entscheiden, ob es sich bei dem vorliegenden Si_2Br_6 um ein Bromsilan, d.h. um ein eigentliches Silanderivat handelte, sollte festgestellt werden, ob es sich durch Hydrogenierung wenigstens teilweise in Disilan überführen ließ. Gleichzeitig war festzustellen, ob die in unserem Arbeitskreis ¹⁷⁾ entdeckte unsymmetrische Spaltung der Chlorsilane durch Lithiumalanat hier ihre Analogie findet.

Eingesetzt: 1,2478 g Si_2Br_6 = 2,33 mmol
ca 5 mmol LiAlH_4

Durchführung:

Das Si_2Br_6 wurde im strömenden trockenen Stickstoff in die Zersetzungsapparatur ^{*)} eingeführt und in aufkondensiertem Diäthyläther gelöst. Die Lösung wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren, und durch den Tropftrichter wurde die Lithiumalanatlösung zugegeben. Die Kühlung wurde entfernt und nach dem Auftauen der Lösung über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend fraktioniert, bis die Reaktionsprodukte rein vorlagen. Dies wurde im Tensionsrohr durch Aufnehmen der Dampfdruckkurve in einem sich langsam erwärmenden Propanbad nachgeprüft, bzw. beim Äther dadurch, daß in einem Bad aus schmelzendem Eis die 0° -Tension bestimmt wurde. Der auftretende Wasserstoff wurde mit der TOEPLER-Pumpe abgepumpt und in einer Gasbürette gemessen.

Reaktionsprodukte: 1,14 mmol SiH_4
0,87 mmol Si_2H_6
(2,01 mmol Silane insgesamt = 86,3 % d. Th.)
0,11 mmol Wasserstoff

17) A. NEUMAIER, Diss. München 1960.

^{*)} wie auch in allen folgenden Versuchen war die Zersetzungsapparatur vorher sorgfältig mit Me_3SiCl -Dampf getrocknet worden.

Ergebnis:

Aus dem schwererflüchtigen Si_2Br_6 (Smp. 139°C) ließ sich durch Umsetzung mit Lithiumalanat in Diäthyläther bei Zimmertemperatur neben Monosilan auch Disilan erhalten. Damit war einmal bewiesen, daß es sich hier tatsächlich um Hexabromdisilan handelte. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, daß die bei Chlorsilanen beobachtete unsymmetrische Spaltung unter dem Einfluß des Lithiumalanats auch beim Hexabromdisilan eintritt.

Die schlechte Ausbeute an Silanen wurde zunächst darauf zurückgeführt, daß die schwierige Abtrennung des Disilans vom Diäthyläther nicht vollständig gelungen war.

Versuch 14: Umsetzung von LiAlH_4 mit Hexabromdisilan (Si_2Br_6 , Smp. 139°C) zu SiH_4

Zweck:

Durch Umsetzung von Hexabromdisilan mit LiAlH_4 und eine sich daran anschließende zweite Umsetzung des gebildeten Silangemisches mit frischem LiAlH_4 zur Spaltung des restlichen Disilans sollte das eingesetzte Bromsilan quantitativ in Monosilan übergeführt werden. Dabei mußte sich einmal zeigen, ob die schlechte Ausbeute im vorhergehenden Versuch auf einen Verfahrensfehler bei der Trennung zurückging, denn die Trennung des Monosilans vom Äther bereitet keine Schwierigkeiten. Zum andern ließ sich das Verfahren bei quantitativem Verlauf als indirekte Methode der Molekulargewichtsbestimmung verwenden, da aus einem Mol eines beliebigen Bromsilans ein Mol Monosilan entstehen müßte.

Eingesetzt: $1,1541 \text{ g } \text{Si}_2\text{Br}_6 = 2,15 \text{ mmol}$
ca $5 \text{ mmol } \text{LiAlH}_4$ (1. Umsetzung)
ca $2 \text{ mmol } \text{LiAlH}_4$ (2. Umsetzung)

Durchführung:

Bei Versuch 13 hatte es sich gezeigt, daß es schwierig war, den Hahn am Tropftrichter über Nacht dicht zu halten, da der Dampf

des Diäthyläthers des Schliffett herauslöste. Deshalb wurde bei diesem Versuch etwas anders verfahren. Die Lithiumalanatlösung wurde so langsam und vorsichtig zu der mit flüssigem Stickstoff eingefrorenen Ätherlösung des Si_2Br_6 zutropft, daß eine Reaktion praktisch ausgeschlossen war. Dann wurde das Vakuum mit trockenem Stickstoff aus der Apparatur aufgehoben und im Stickstoffstrom der Tropftrichter gegen eine Schliffkappe ausgetauscht. Nach erneutem Evakuieren wurde die Kühlung entfernt und die Reaktionslösung nach dem Auftauen über Nacht gerührt.

Am folgenden Tag wurden alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches abgezogen und in ein Aufbewahrungsgefäß der STOCK-Apparatur einkondensiert. Um das darin enthaltene Si_2H_6 ebenfalls in SiH_4 überzuführen, wurden sie in der zweiten Stufe der Reaktion auf 2 ml frischer 1 m Lithiumalanatlösung aufkondensiert und wieder über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Das gebildete Monosilan wurde isoliert, und seine Menge wurde bestimmt.

Reaktionsprodukte: 1,957 mmol SiH_4 (91,0 % d. Th.)
0,254 mmol H_2 (1. Umsetzung)
0,11 mmol H_2 (2. Umsetzung)

Ergebnis:

Während SiBr_4 zwar nicht mehr bei tieferen Temperaturen, aber doch bei Zimmertemperatur von Lithiumalanat quantitativ zu Monosilan hydrogeniert wird, verläuft die Umsetzung mit Hexabromdisilan auch bei Zimmertemperatur nicht mehr vollständig. Die Methode ist also zur Molekulargewichtsbestimmung unbrauchbar.

Versuch 15: Umsetzung von LiAlH_4 mit $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ zu SiH_4

Zweck:

Mit einem höheren Glied der Reihe der Bromsilane sollte nochmals die quantitative Überführung in Monosilan versucht werden.

Eingesetzt: 0,7443 g $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ = 0,816 mmol
ca 5 mmol LiAlH_4 (1. Umsetzung)
ca 2 mmol LiAlH_4 (2. Umsetzung)

Durchführung:

Die Probe wurde in der bei Versuch 14 beschriebenen Weise in zwei Stufen mit Lithiumalanat in Diäthyläther umgesetzt.

Reaktionsprodukte: 0,697 mmol SiH_4 (85,4 % d. Th.)
0,112 mmol H_2 (1. Umsetzung)
0,034 mmol H_2 (2. Umsetzung)

Ergebnis:

Eine quantitative Überführung in Monosilan war auch hier nicht zu erreichen. Bei Temperaturen oberhalb Zimmertemperatur würde der Äther in kühlere Teile des Systems abdestillieren, so daß deren Anwendung nur im Einschlußrohr möglich wäre.

Versuch 16: Umsetzung von LiAlH_4 mit Si_2Br_6 -II (Smp. 73 - 75°C)

Zweck:

Es sollte das Verhalten des Si_2Br_6 -II gegenüber Lithiumalanat untersucht werden. Vor allem kam es darauf an, das Auftreten oder Fehlen von Si_2H_6 im Reaktionsgemisch zu konstatieren.

Eingesetzt: 0,7431 g Si_2Br_6 -II = 1,387 mmol
ca 6 mmol LiAlH_4

Durchführung:

Eine aus der Molekulargewichtsbestimmung stammende Lösung von Si_2Br_6 -II in Benzol wurde in die Zersetzungsapparatur eingeführt und mit Diäthyläther versetzt. Durch den Tropftrichter wurde die Lithiumalanatlösung langsam und vorsichtig zur eingefrorenen Lösung der Substanz gegeben. Der Tropftrichter wurde wieder bei strömendem Stickstoff durch eine Schliffkappe ersetzt.

Nach dem Evakuieren und Auftauen wurde über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt und am nächsten Tag die Bestandteile des Reaktionsgemisches aufgetrennt. Dabei fanden sich nur geringe Mengen an Monosilan. Disilan ließ sich nicht feststellen.

Reaktionsprodukte: 0,128 mmol SiH_4 (9,2 % d. Th.)
0,135 mmol H_2

Ergebnis:

Die Umsetzung ergibt weniger als 10 % Monosilan. Disilan ließ sich nicht nachweisen. Das Fehlen des Si_2H_6 unter den Reaktionsprodukten zeigt, daß hier kein Derivat des Disilans vorliegt.

Versuch 17: Blindversuch zur Klärung der Wasserstoffentwicklung bei den Umsetzungen mit Lithiumalanat in der Zersetzungsapparatur.

Zweck:

Bei den Hydrogenierungen mit LiAlH_4 (Versuch 13 bis 16) hatten sich wechselnde Mengen von Wasserstoff entwickelt, dessen Auftreten nicht erklärt werden konnte. Ein Blindversuch mit der Lithiumalanatlösung sollte klären, ob diese Wasserstoffentwicklung im Zusammenhang mit den Umsetzungen auftrat.

Durchführung:

Unter denselben Bedingungen wie bei den vorangegangenen Versuchen wurden in der Zersetzungsapparatur etwa 5 ml Lithiumalanatlösung in Diäthyläther mit 10 ml Diäthyläther aus dem Aufbewahrungsgefäß der STOCK-Apparatur vereinigt. Bei Zimmertemperatur wurde anschließend sechs Stunden lang gerührt. Danach ließen sich 0,19 mmol Wasserstoff abpumpen.

Ergebnis:

Die Wasserstoffentwicklung trat in der Apparatur auch dann auf, wenn keine Bromsilane zugegen waren. Sie stand also in keinem Zusammenhang mit der Umsetzung.

Versuch 18: Blindversuch mit Lithiumalanat in einer abgeschmolzenen Ampulle

Zweck:

Es sollte nachgeprüft werden, ob die Wasserstoffentwicklung auch bei Ausschluß von Schliffett auftritt.

Durchführung:

Zwei Proben der Lithiumalanatlösung von je 10 ml wurden unter Stickstoff in Ampullen mit Abschmelzstelle und Zerschlagventil eingefüllt. Sie wurden eingefroren, evakuiert, sorgfältig von gelöster Luft befreit und abgeschmolzen. Dann wurde sieben Tage lang bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend wurden die Ampullen über das Zerschlagventil mit der Apparatur verbunden und geöffnet. Es hatten sich 0,024 bzw. 0,01 mmol Wasserstoff gebildet.

Ergebnis:

In abgeschlossenen Ampullen wurde gegenüber Versuch 17 nur etwa ein Zehntel der Wasserstoffmenge gefunden, obwohl die Proben fast dreißigmal so lange gerührt worden waren. Die Wasserstoffentwicklung war dort möglicherweise darauf zurückzuführen, daß durch den Äther immer Schliffett mit in die Reaktionslösung gespült wurde. Das läßt sich nur bei Verwendung von abgeschlossenen Ampullen für die Umsetzungen vermeiden.

5 Die Umsetzung von Hexabromdisilan (Si_2Br_6 , Smp. 139°C) mit Aluminiumwasserstoffaminat

Versuch 19: Darstellung von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$

Zweck:

Aluminiumchloridtrimethylaminat sollte als Ausgangsstoff für die Darstellung des Monotrimethylaminats des Aluminiumwasserstoffs ($\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$) dienen.

Durchführung:

Durch vorsichtiges Einleiten von Trimethylamin in eine Lösung von Aluminiumchlorid in Diäthyläther entstand ein Niederschlag von Aluminiumchloridtrimethylaminat ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$). Die Kristalle wurden abgenutscht. Das Produkt rauchte an der Luft nicht mehr, zog aber Feuchtigkeit an und zerfloß bei längerem Stehen an der Luft. Die Ätherlösung wurde eingeengt, um weiteres Rohprodukt zu gewinnen. Durch Sublimation im Hochvakuum wurde daraus ein Produkt gewonnen, das einen Schmelzpunkt von $153 - 155^\circ\text{C}$ hatte (Lit.: $156 - 157^\circ\text{C}$ ¹⁸⁾). Der Chlorgehalt wurde nach VOLHARD bestimmt:

Einwaage	Verbrauch n/10 AgNO_3	% Cl
22,4 mg	3,34 ml (F = 1,000)	52,9
32,2 mg	4,74 ml (F = 1,000)	52,3
		(ber.: 55,3)

Dieses Produkt wurde ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe der Darstellung eingesetzt.

Ergebnis:

Aus Aluminiumchlorid - gelöst in Diäthyläther - läßt sich durch Einleiten von Trimethylamin das entsprechende Aminat ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$) gewinnen. Die Substanz ist in Äther wenig löslich und fällt während der Reaktion aus.

18) J.K.RUFF, J. Am. Chem. Soc. 83, 1798 (1961).

Versuch 20: Umsetzung von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$ mit Lithiumhydrid

Zweck:

Gewinnung des Monotrimethylaminats des Aluminiumwasserstoffs.

Eingesetzt: 13,3 g $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$ = 69,1 mmol

22 ml ca 10 m LiH-Suspension in Diäthyläther

Durchführung:

Das Aminat wurde in einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler in Diäthyläther aufgeschlämmt. Durch die zweite Öffnung wurde die frisch bereitete Lithiumhydridsuspension zugesetzt. Im Gegensatz zu einem Vorversuch, bei dem eine etwa zwei Wochen alte Suspension verwendet worden war, setzte die Reaktion sofort sehr heftig ein. Es wurde so lange unter Rückfluß gekocht, bis eine Probe der Ätherlösung keine positive Reaktion auf Chlorid mehr zeigte. Dies war erst etwa nach zwei Wochen der Fall. Diese lange Dauer mußte in Kauf genommen werden, da ein Überschuß an Lithiumhydrid zur Bildung von Lithiumalanat, bzw. dessen Aminat geführt hätte.

Die Lösung wurde vom Niederschlag (LiCl) abgetrennt. Durch eine Fraktionierung über eine -45° -Falle wurde das Reaktionsprodukt vom Äther getrennt. Durch wiederholtes Fraktionieren wurden 3,5 g einer Substanz mit dem Schmelzbereich von $83 - 90^\circ\text{C}$ erhalten. Dies deutete bereits auf das Vorliegen von viel $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$ (Smp. 95°C ¹⁹⁾) neben wenig $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (Smp. 76°C ¹⁹⁾) hin.

Das Produkt wurde in 40 ml Äther unter Luftausschluß gelöst. Die Lösung befand sich zur Aufbewahrung in einem verschlossenen, evakuierten Gefäß, das mit kalibrierten Ampullen versehen war. Eine Ampulle mit 2 ml Lösung wurde in der Umsetzungsapparatur aufgebrochen und der durch saure Hydrolyse entwickelte Wasserstoff gemessen:

19) E. WIBERG, H. GRAF, R. USON, Z. anorg. allg. Ch. 272, 221 (1953).

Eingesetztes Aminat	Wasserstoff
175 mg	4,01 mmol
(ber. f. $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$:	5,88 mmol
ber. f. $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$:	3,54 mmol)

Das Ergebnis der Hydrolyse zeigte, daß es sich tatsächlich in der Hauptsache um das Diaminat handelte.

Ergebnis:

Die Hydrogenierung von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$ führte wider Erwarten hauptsächlich zum Diaminat des Aluminiumwasserstoffs.

Versuch 21: Umsetzung von Hexabromdisilan (Si_2Br_6 , Smp. 139°C)
mit dem Gemisch der Aluminiumwasserstoffamine

Zweck:

Als flüchtiges Hydrogenierungsmittel für Silicium-Brom-Verbindungen sollte ein Aminat des Aluminiumwasserstoffs verwendet werden. Die Darstellung des Monoaminats ($\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$) war angestrebt worden aus der Überlegung, das Diaminat könnte neben der Hydrogenierung durch das Auftreten von freiem Trimethylamin unerwünschte Spaltung bewirken. Mit dem erhaltenen Aminatgemisch wurde eine Umsetzung durchgeführt, um die Verhältnisse kennen zu lernen.

Eingesetzt: 121,3 mg Si_2Br_6 = 0,226 mmol
2 ml Aminatlösung = 175 mg (ca 4 mVal Wasserstoff)
(vgl. Versuch 20)

Durchführung:

Das Si_2Br_6 wurde in Diäthyläther gelöst und mit der Aminatlösung umgesetzt. Für die Umsetzung wurde die in Abb. 6 dargestellte Vorrichtung verwendet, die ein Aufbrechen der Ampullen im geschlossenen System ermöglichte (vgl. S. 46). Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Am nächsten

Tag wurde es durch Fraktionierung in die einzelnen Bestandteile zerlegt. Neben Disilan fand sich auch Monosilan. Beim Öffnen der Apparatur war deutlich der Geruch von Trimethylamin wahrzunehmen.

Reaktionsprodukte: 0,072 mmol Si_2H_6
0,045 mmol SiH_4
0,117 mmol Silane insgesamt (51,5 % d. Th.)
0,121 mmol H_2

Ergebnis:

Bei der Hydrogenierung von Hexabromdisilan (Si_2Br_6 , Smp. 139°C) mit Aluminiumwasserstoffaminatgemisch trat erwartungsgemäß unsymmetrische Spaltung ein. Darüber hinaus zeigte sich, daß die Hydrogenierung mit noch wesentlich schlechteren Ausbeuten verläuft, als bei Verwendung von Lithiumalanat. Auf Versuche mit dem Monoaminat wurde deshalb verzichtet.

Zusammenfassung

1. Um zur Frage der Struktur des von M.SCHMEISSER und M. SCHWARZMANN ^{1) 2)} 1956 beschriebenen Silicium(II)-bromids beizutragen, waren die bisher noch nicht ausreichend beschriebenen Bromsilane als Vergleichsmaterial darzustellen und zu charakterisieren. Ihre Darstellung ließ sich mit der Darstellung des $(\text{SiBr}_2)_x$ verbinden.
2. Die Verbindungen waren - wie alle Silicium-Halogen-Verbindungen - außerordentlich hydrolyseempfindlich, und es bedurfte eines geeigneten Verfahrens, um sie zu handhaben und zu charakterisieren. Sie waren zwar flüchtig, wiesen aber bei Raumtemperatur praktisch noch keinen Dampfdruck auf. Die herkömmlichen Hochvakuumapparaturen waren aus diesem Grunde nicht brauchbar.

Zur Handhabung wurde eine Technik entwickelt, die Destillation, Sublimation und fraktionierte Kondensation bei beliebigen Temperaturen zwischen 0° und etwa 200°C gestattete. Gearbeitet wurde dabei mit thermostatischen Einrichtungen (Heizschranken und Umlaufthermostaten). An die Stelle von Schliffen, Hähnen und STOCK-Ventilen traten Glasverbindungen, Abschmelzstellen und Zerschlagventile. Auch die Entnahme von Proben und das Wiedereinführen von Substanzen ins Vakuum ließ sich dabei unter völligem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit bewerkstelligen. Um auch die "Wasserhaut" von den Gefäßwänden zu entfernen, wurden die Apparaturen vor jedem Versuch mit Trimethylchlorsilandampf behandelt ³⁴⁾.

3. Das Verfahren zur Darstellung des $(\text{SiBr}_2)_x$ und der flüchtigen kristallinen Nebenprodukte wurde verbessert. $(\text{SiBr}_2)_x$ wird in einem Pythagorasrohr bei 1200°C mit einer sich anschließenden Abschreckzone im Hochvakuum aus Silicium und Siliciumtetrabromid dargestellt. Dadurch, daß es gelungen war, eine brauchbare Verschmelzung des Pythagorasrohrs mit einem Duran-

1) M.SCHMEISSER, M.SCHWARZMANN, Z. Naturf. 11b, 278 (1956).

2) M.SCHWARZMANN, Diss. München 1956.

34) L.KREUZBICHLER, Diplomarbeit München 1959.

schliff herzustellen, und durch Verwendung von SiBr_4 als Lösungsmittel an Stelle von Benzol in Verbindung mit der Zerschlagventiltechnik wurde erreicht, daß sich die Darstellung des Kohprodukts, die Filtration und das Austreiben des Lösungsmittels und der flüchtigen Nebenprodukte unmittelbar aneinander anschlossen, ohne daß das Produkt mit der Luftfeuchtigkeit in Berührung gekommen wäre.

4. Die flüchtigen Nebenprodukte der $(\text{SiBr}_2)_x$ -Darstellung waren offensichtlich chemisch nicht einheitlich, sondern ein Gemisch mehrerer kristalliner Substanzen.

Zwei aufeinanderfolgende Glieder der homologen Reihe der Bromsilane ($\text{Si}_n\text{Br}_{2n+2}$) unterscheiden sich in ihrem Molekulargewicht um den Wert 188. Diesem großen Unterschied im Molekulargewicht mußte bei den hier vorliegenden niedrigen Gliedern ein ebenso großer Unterschied in der Flüchtigkeit entsprechen. Eine Trennung konnte daher nicht schwierig sein.

Erwartungsgemäß war es nicht schwer, Siliciumtetrabromid von den schwererflüchtigen Bestandteilen abzutrennen. Auch die Isolierung einer schwerflüchtigen Substanz durch Sublimation auf Rückstand bereitete keine Schwierigkeiten. Sie wurde im Hochvakuum bei etwa 130°C ausgetrieben und kondensierte bei 80°C . Sie ließ sich als Octabromtrisilan (Si_3Br_8) identifizieren. Die weißen Kristalle hatten einen Schmelzpunkt von $45 - 47^\circ\text{C}$. Die Literaturangabe über den Schmelzpunkt (133°C ⁶⁾) konnte damit korrigiert werden. Mit der Isolierung dieser Verbindung war nachgewiesen, daß Si_2Br_6 nicht das einzige flüchtige Nebenprodukt der $(\text{SiBr}_2)_x$ -Darstellung ist.

5. Überraschenderweise war die Si_2Br_6 -Fraktion chemisch nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von mindestens zwei Substanzen. Gleichwohl entsprach ihre Zusammensetzung insgesamt der Formel Si_2Br_6 . Diese Fraktion ließ sich in zwei Komponenten zerlegen,

6) A.BESSON, L.FOURNILLER, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci, 151, 1055 (1910).

denen beiden die Formel Si_2Br_6 zukam, und von denen die eine - das eigentliche Hexabromdisilan - bei 139°C schmilzt und die andere - hier als $\text{Si}_2\text{Br}_6\text{-II}$ bezeichnet - zwischen 73 und 75°C . Obwohl die erste Verbindung schwerer flüchtig ist als die zweite, bereitete die Trennung der beiden große Schwierigkeiten.

6. Die schwererflüchtige der beiden Verbindungen, das eigentliche Hexabromdisilan (Smp. 139°C) sublimierte im Hochvakuum bei $80 - 90^\circ\text{C}$ mit für präparative Zwecke brauchbarer Geschwindigkeit und kondensierte bei $65 - 70^\circ\text{C}$ in weißen Kristallen. Es gleicht in seinen allgemeinen Eigenschaften dem Octabromtrisilan (Si_3Br_8) und den Chlorsilanen ($\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$). Es löst sich gut in Diäthyläther, Hexan und Benzol. Die Lösungen verändern sich am Licht nicht. Bei der Umsetzung mit Lithiumalanat entsteht ebenso wie beim Si_2Cl_6 ein Gemisch aus Monosilan und Disilan ¹⁷⁾. Mit methanolischer Kalilauge entwickelte es 1 H_2 entsprechend einer Si-Si-Bindung in der Molekel.

Auch in diesem Fall muß der in der Literatur ^{2) 6) 11)} angegebene Schmelzpunkt (95°C) korrigiert werden, die Substanz schmilzt bei 139°C . Bei $98 - 100^\circ\text{C}$ erfährt es einen Modifikationswandel von einer undurchsichtigen zu einer durchsichtigen Modifikation. Bei Zimmertemperatur kondensiert Hexabromdisilan in schön ausgebildeten glasklaren Kristallen, die stark lichtbrechend sind, während es bei 75°C sich in ganz anderer Form niederschlägt (flache Plättchen). Obwohl es sich schon oberhalb 55°C vollständig kondensieren läßt, erfolgt noch bei Zimmertemperatur Wanderung im evakuierten Gefäß, wodurch im Laufe der Zeit einzelne Kristalle zu besonderer Größe wachsen.

2) M. SCHWARZMANN, Diss. München 1956.

6) A. BESSON, L. FOURNIER, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 151, 1055 (1910).

11) W. C. SCHUMB, Inorg. Synth. Bd. II, S. 98.

17) A. NEUMAILER, Diss. München 1960.

7. Das Si_2Br_6 -II schmilzt zwischen 73 und 75°C und zeigt beim Abkühlen charakteristische Erstarrungserscheinungen (Beginn der Kristallisation gleichzeitig an vielen Punkten, von dort rosettenartiges Wachstum der Kristalle). Es sublimiert im Hochvakuum bei $40 - 60^\circ\text{C}$ und kondensiert in weißen punktförmigen Kristallen zwischen 10 und 15°C . Es unterscheidet sich vom Hexabromdisilan vor allem dadurch, daß es mit methanolischer Kalilauge keinen Wasserstoff entwickelt. Mit Lithiumalanat entsteht kein Disilan, sondern nur Monosilan in sehr geringer Ausbeute.

Si_2Br_6 -II löst sich gut in Äther, Benzol, Hexan, Siliciumtetrabromid und Bortribromid. Auffällig ist das Verhalten der Benzollösung gegenüber Licht. Am Tageslicht färbt sie sich gelb, im intensiven Licht einer Quecksilberdampf Lampe scheiden sich dunkle voluminöse Flocken aus. Aus den derart veränderten Lösungen läßt sich die Substanz ohne nennenswerten Verlust zurückgewinnen. Sie ist dann gelb verfärbt, kann aber durch zwei bis drei Sublimationen wieder reinweiß mit unverändertem Schmelzpunkt erhalten werden. Auch die Lösung in Hexan färbt sich gelb.

Mit dem Auffinden dieser Substanz wurde eine bisher noch nicht beobachtete Art der Isomerie entdeckt, die für die weitere Entwicklung der Vorstellungen über die prinzipiell möglichen Bindungsbeziehungen zwischen Atomen von besonderer Bedeutung sein dürfte.

8. Die Nebenprodukte der $(\text{SiBr}_2)_x$ -Darstellung hatten insgesamt etwa folgende Zusammensetzung: Das Hauptprodukt bildete Hexabromdisilan (Si_2Br_6 , Smp. 139°C). Octabromtrisilan (Si_3Br_8 , Smp. $45 - 47^\circ\text{C}$) war zu etwa 10% enthalten und das Si_2Br_6 -II (Smp. $73 - 75^\circ\text{C}$) zu etwa $5 - 10\%$.
9. Die Entdeckung des zweiten Si_2Br_6 und seine schwierige Isolierung führten zu Versuchen, dieses von vornherein frei von Hexabromdisilan zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde zuerst untersucht, wie das Si_2Br_6 beschaffen war, das bei der Thermolyse

von $(\text{SiBr}_2)_x$ entstehen soll ²⁾. Die thermische Behandlung bei 240°C ergab jedoch nur geringe Mengen Si_2Br_6 . Hauptprodukte waren Octabromtrisilan (Si_3Br_8) und als neue Verbindung ein Dekabromtetrasilan ($\text{Si}_4\text{Br}_{10}$), eine weiße kristalline Substanz mit einem Schmelzpunkt von $77 - 78^\circ\text{C}$. Sie ging flüchtig im Hochvakuum bei etwa 190°C und kondensierte bei $150 - 155^\circ\text{C}$. Diese Verbindung ist in der Literatur noch nicht beschrieben, denn sie kann weder mit dem von A.BESSON und L.FOURNIER ⁶⁾ beschriebenen $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ (Smp. 185°C) identisch sein, noch mit dem von H.SCHRÖTER isolierten (Smp. $41,2^\circ\text{C}$) ¹⁶⁾. Es gehört auf Grund seiner chemischen Eigenschaften ebenfalls in die Reihe der Bromsilane.

10. Neben dem Si_2Br_6 -II (Smp. $73 - 75^\circ\text{C}$), das kein Bromsilan ist, ließen sich aus den Nebenprodukten der $(\text{SiBr}_2)_x$ -Darstellung sowie aus den Produkten der Thermolyse des $(\text{SiBr}_2)_x$ bei 240°C insgesamt drei Glieder der homologen Reihe der Bromsilane ($\text{Si}_n\text{Br}_{2n+2}$) mit $n = 2, 3$ und 4 isolieren. Sie zeigen in ihrem Verhalten Ähnlichkeit mit den Chlorsilanen. Sie sind äußerst hydrolyseempfindlich. Mit Alkalien entwickeln sie 1 H_2 pro Si-Si-Bindung. Die Ähnlichkeit erstreckt sich auch auf physikalische Größen. In homologen Reihen beobachtet man häufig ein Alternieren der physikalischen Eigenschaften. So liegen zum Beispiel bei Dicarbonsäuren mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen die Schmelzpunkte wesentlich höher als bei Säuren mit ungerader Zahl. Diese Erscheinung tritt sowohl bei den Chlorsilanen als auch bei den Bromsilanen auf, wie Tabelle 7 (S. 98) zeigt.

11. Bei den Versuchen, zu einer spezifischen Darstellungsmethode für Si_2Br_6 -II zu kommen, wurde auch das Verhalten von $(\text{SiBr}_2)_x$ gegenüber Brom bei Zimmertemperatur untersucht. Es trat Reaktion ein, die auch zu Bromsilanen führte, also zu

2) M.SCHWARZMANN, Diss. München 1956.

6) A.BESSON, L.FOURNIER, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 151, 1055 (1910).

16) H.SCHRÖTER, Diss. Aachen 1960.

Smp. von	X = Cl	X = Br
SiX_4	- 70,4°C	+ 5,2°C
Si_2X_6	+ 2,5°C	139 °C
Si_3X_8	- 67 °C	45 - 47 °C
Si_4X_{10}		77 - 78 °C

Tabelle 7

Verbindungen mit Si-Si-Bindungen. Während diese mit Sicherheit bis etwa 200°C gegen Brom stabil sind, wird $(\text{SiBr}_2)_x$ schon bei Zimmertemperatur von Brom angegriffen. Diese Erscheinung spricht gegen das Vorliegen von Si-Si-Bindungen im $(\text{SiBr}_2)_x$.

12. Das Auftreten des Si_2Br_6 -II zeigte, daß eine Verbindung der Formel Si_2Br_6 nicht unbedingt äthanisolog sein muß (vgl. B_2H_6). Die Unterscheidung gegenüber dem Disilanderivat mußte möglich sein durch Hydrogenierung. Das Si_2Br_6 -II (Smp. 73 - 75°C) ergab dementsprechend bei der Umsetzung mit Lithiumalanat kein Disilan, sondern nur Monosilan und zwar nur in etwa 9 % Ausbeute. Diese Verbindung war also kein Bromsilan, d.h. kein eigentliches Silanderivat.

Aus Hexabromdisilan (Smp. 139°C) entstand dagegen mit Lithiumalanat ein Gemisch aus Disilan und Monosilan. Daraus ging hervor, daß auch Bromsilane die in unserem Arbeitskreis bei Chlorsilanen entdeckte unsymmetrische Spaltung durch LiAlH_4 erleiden ¹⁷⁾. Die Reaktion zwischen Bromsilanen und Lithiumalanat ließ sich aber nur beim SiBr_4 quantitativ führen. Bei den höheren Gliedern verlief sie bei Zimmertemperatur nicht mehr quantitativ. Die geplante indirekte Molekulargewichtsbestimmung durch quantitative Überführung in Monosilan unter Ausnutzung der unsymmetrischen Spaltung war demzufolge nicht möglich.

17) A. NEUMÄLER, Diss. München 1960.

13. Die neben der Hydrogenierung ablaufende unsymmetrische Spaltung gestaltete die Umsetzungen mit Lithiumalanat unübersichtlich. Deswegen wurde der Versuch unternommen, durch Umsetzung von Aluminiumchloridtrimethylaminat ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$) mit Lithiumhydrid zum Monoaminat des Aluminiumwasserstoffs ($\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$) zu kommen, und damit eine Wasserstoffverbindung zu erhalten, die hydrogeniert, ohne zu spalten. Die Reaktion führte jedoch zu einem Gemisch von Mono- und Diaminat. Aus diesem wird bei der Hydrogenierung Trimethylamin frei, so daß man wiederum mit der Spaltung zu rechnen hatte. Ein Versuch mit Hexabromdisilan ergab aber darüber hinaus nur etwa die Hälfte des berechneten Silans, so daß auf Versuche mit dem Monoaminat verzichtet wurde.

14. Die chemischen Untersuchungen hatten nur ergeben, daß das Si_2Br_6 -II kein Disilanderivat ist. Es wurde nun versucht, mit Hilfe spektroskopischer Untersuchungen weitere Informationen zu gewinnen. Zu Vergleichszwecken wurden zunächst die Spektren der aufgefundenen Bromsilane aufgenommen. Dabei war es besonders wichtig, die Lage der Si-Si-Valenzschwingung zu bestimmen. Diese waren bisher in einem Bereich aufgefunden worden, dessen Grenzen etwa die Werte für Si_2H_6 ($434,5 \text{ cm}^{-1}$) und Si_2Cl_6 (350 cm^{-1}) umschreiben ²³). Auf Grund der Ligandenabhängigkeit der Schwingungen waren bei den Bromsilanen Werte unter 350 cm^{-1} zu erwarten. Sie mußten auf jeden Fall im RAMAN-Spektrum deutlich zu beobachten sein. Die gemessenen Werte lagen allerdings unerwartet niedrig (Si_2Br_6 : 227 cm^{-1} ; Si_3Br_8 : 216 cm^{-1} und $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$: 207 cm^{-1}).

Da der Meßbereich des zur Verfügung stehenden IR-Gerätes erst bei 250 cm^{-1} beginnt, konnten diese Linien in den IR-Spektren nicht beobachtet werden.

Die Si-Br-Valenzschwingungen im Bereich von etwa $450 - 490 \text{ cm}^{-1}$ waren bei allen Bromsilanen im IR-Spektrum deutlich zu sehen. Im RAMAN-Spektrum traten sie nur schwach in Erscheinung.

23) U.G.STOLBERG, H.P.FRITZ, Z. anorg. allg. Ch. 330, 1 (1964).

Während die Untersuchung des RAMAN-Spektrums bei den Bromsilanen mit Benzollösungen durchgeführt wurden, war dies beim Si_2Br_6 -II wegen der Lichtempfindlichkeit der Lösung nicht möglich. Als Lösungsmittel wurden deshalb Siliciumtetrabromid und Bortribromid verwendet.

Das RAMAN-Spektrum des Si_2Br_6 -II zeigte zwei deutliche Linien bei 215 und 227 cm^{-1} . Die Si-Br-Schwingung bei 487 cm^{-1} war im RAMAN-Spektrum schwach, im IR-Spektrum deutlich ausgeprägt. Diese Ergebnisse könnten auf das Vorliegen sowohl von Si-Si-Bindungen, als auch von Si-Br-Bindungen im Si_2Br_6 -II hindeuten. Für das Auftreten von zwei Linien im Si-Si-Bereich konnte keine Erklärung gefunden werden.

15. Ein Vergleich der RAMAN-Spektren der Bromsilane mit einem früher von anderer Seite aufgenommenen RAMAN-Spektrum des $(\text{SiBr}_2)_x$ läßt keinerlei Übereinstimmung erkennen. Dieses weist eine Linie bei ca. 247 cm^{-1} auf und eine sehr starke und breite Bande zwischen 800 und 900 cm^{-1} .

Literaturverzeichnis

- 1) M.SCHMEISSER, M.SCHWARZMANN, Z. Naturf. 11b, 278 (1956).
- 2) M.SCHWARZMANN, Diss. München 1956.
- 3) I.MÖLTER, Diplomarbeit München 1959.
- 4) A.STOCK, Ber. 50, 1739 (1917).
- 5) R.MAHN, Jenaische Z. Med. Naturw. 5, 158 (1869).
- 6) A.BESSON, L.FOURNIER, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.
151, 1055 (1910).
- 7) C.FRIEDEL, Bull. Soc. Chim. Fr. [21] 16, 244 (1971).
- 8) C.FRIEDEL, A.LADENBURG, Ann. Chim. Phys. [51] 19, 404 (1880),
L. Ann. 203, 253 (1880).
- 9) H.MOISSON, L.HOLT, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.
135, 78 (1902).
- 10) W.C.SCHUMB, C.H.KLEIN, J. Am. Chem. Soc. 59, 261 (1937).
- 11) W.C.SCHUMB, Inorg. Synthesis Bd. II, S. 98.
- 12) N.S.NAMETKIN, A.V.TOPCHIEW, L.I.KARTASCHewa, Ber. Akad. Wis-
sensch. USSR 101, 885 (1955).
- 13) H.SCHÄFER, J.NICKL, Z. anorg. allg. Ch. 274, 250 (1953).
- 14) H.SCHÄFER, Z. anorg. allg. Ch. 274, 265 (1953).
- 15) W.ROMACKER, Diplomarbeit München 1962.
- 16) H.SCHRÖTER, Diss. Aachen 1960.
- 17) A.NEUMAIER, Diss. München 1960.
- 18) J.K.RUFF, J. Am. Chem. Soc. 83, 1798 (1961).
- 19) E.WIBERG, E.GRAF, R.USON, Z. anorg. allg. Ch. 272, 221 (1953).
- 20) I.BANNER, Diplomarbeit München 1961.
- 21) G.HERZBERG, Infrared and Raman-Spectra, New York 1962,
Bd. II, S. 167.
- 22) H.KRIEGSMANN, Z. Elektroch. 62, 1033 (1958).
- 23) U.G.STOLBERG, H.O.FRITZ, Z. anorg. allg. Ch. 330, 1 (1964).
- 24) LANDOLD-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Berlin 1951,
6. Auflage, Bd. I, Teil 2.
- 25) J.M.DELFOSSE, Nature 137, 868 (1936).
- 26) D.W.MAYO, H.E.OPITZ, J.S.PEAKE, J. Chem. Phys. 23, 1344 (1955).
- 27) C.NEWMAN, J.K.O'LOANE, S.R.POLO, M.K.WILSON, J. Chem. Phys.
25, 855 (1956).

- 28) R.C.LORD, D.W.ROBINSON, W.C.SCHUMB, J. Am. Chem. Soc.
78, 1327 (1956).
- 29) H.KRIEGSMANN, Z. Elektroch. 61, 1088 (1957).
- 30) H.KRIEGSMANN, K.-H.SCHOWTKA, Z. phys. Ch. 209, 261 (1958).
- 31) H.KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Ch. 299, 78 (1959).
- 32) H.KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Ch. 298, 223 (1959).
- 33) H.KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Ch. 298, 232 (1959).
- 34) L.KREUZBICHLER, Diplomarbeit München 1959.
- 35) A.STOCK, Ber. 50, 989 (1917); Ber. 53, 751 (1920).
- 36) H.LUX, Anorg. chem. Experimentierkunst, Leipzig 1959.
- 37) J.HUNDECK, Diss. München 1961.
- 38) J.F.HYDE, R.C.DE LONG, J. Am. Chem. Soc. 63, 1194 (1941).
- 39) H.LUX, Praktikum d. quant. anorg. Analyse, München 1949, S. 89.
- 40) TUCKER, J. Iron Steel Inst. 115, 412 (1929).
- 41) G.BRAUER, Handb. d. präp. anorg. Chemie, Stuttgart 1954, S. 515.
- 42) H.RHEINBOLDT, W.WISFELD, L. Ann. 517, 197 (1935).

Anhang

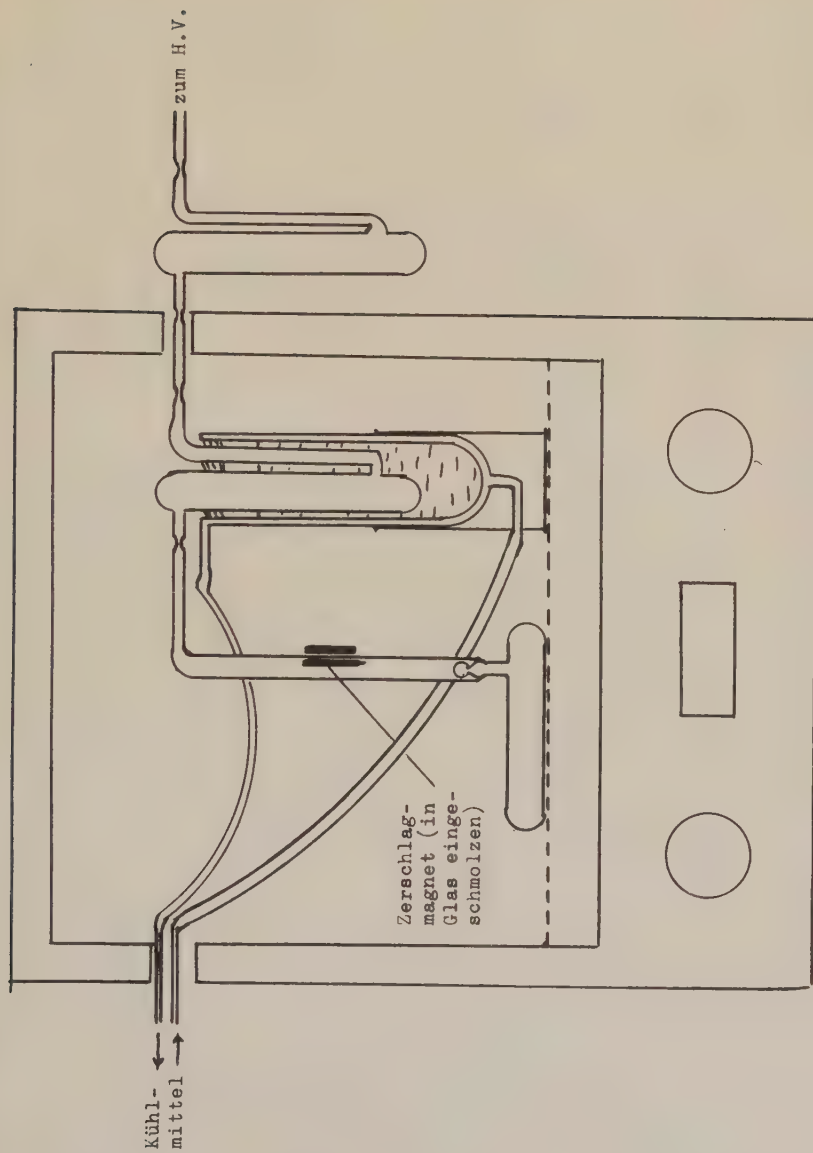


Abb. 1

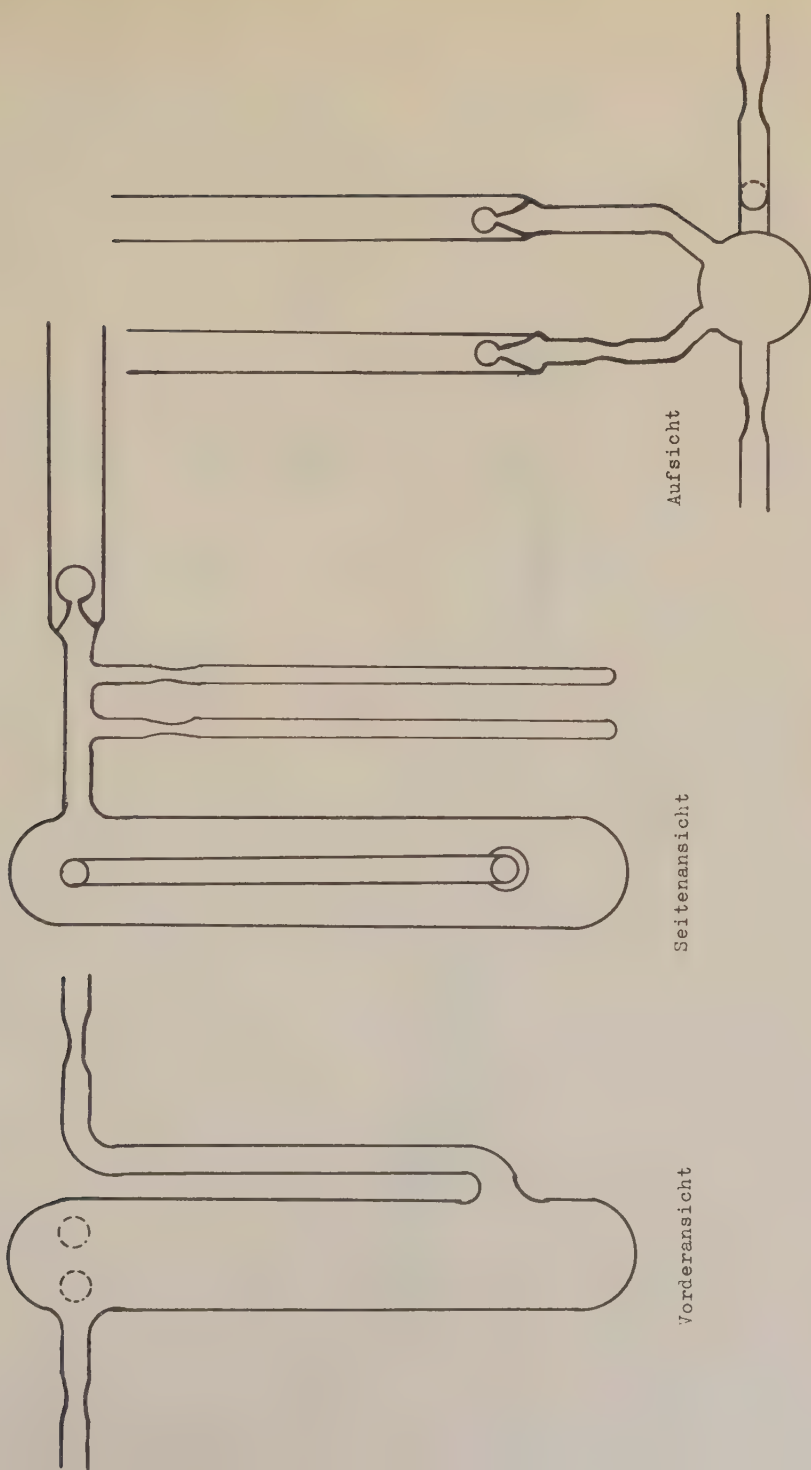


Abb. 2

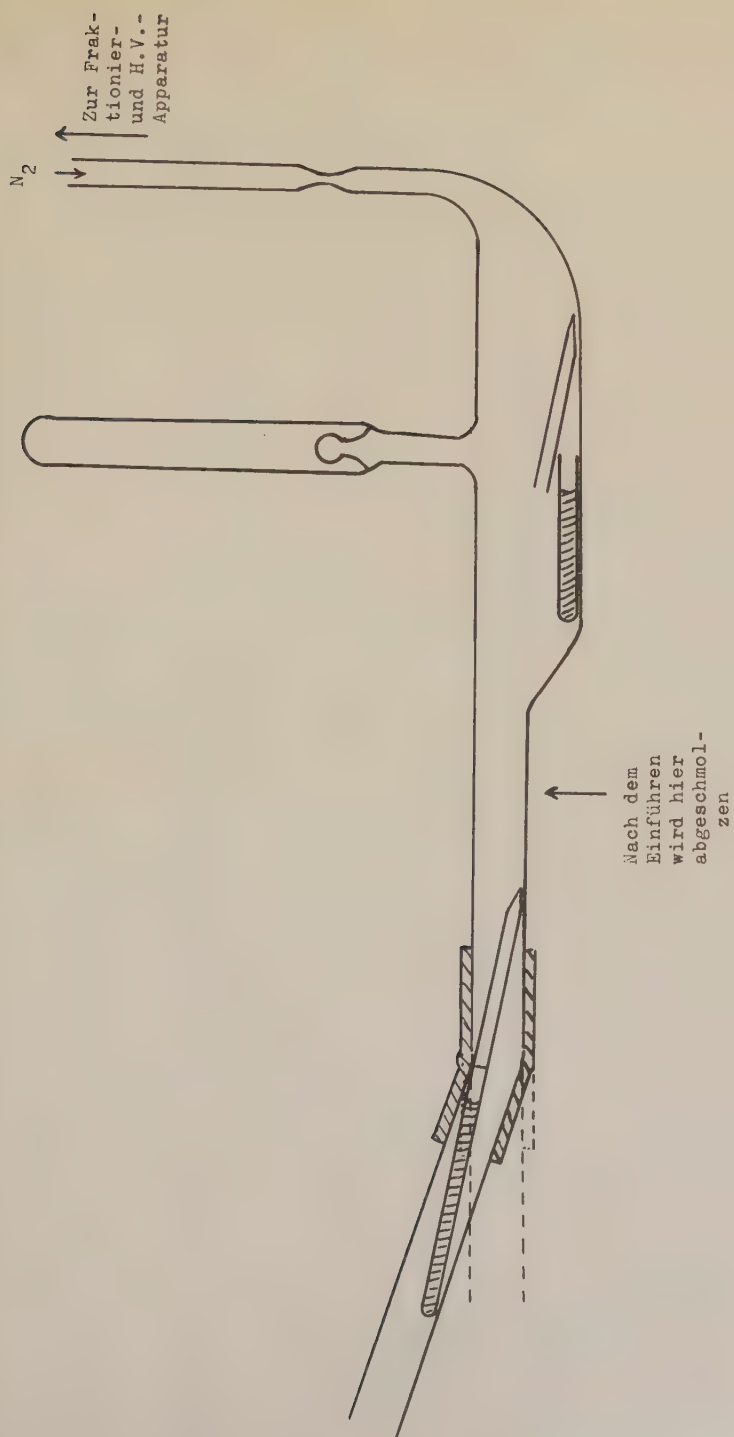


Abb. 3

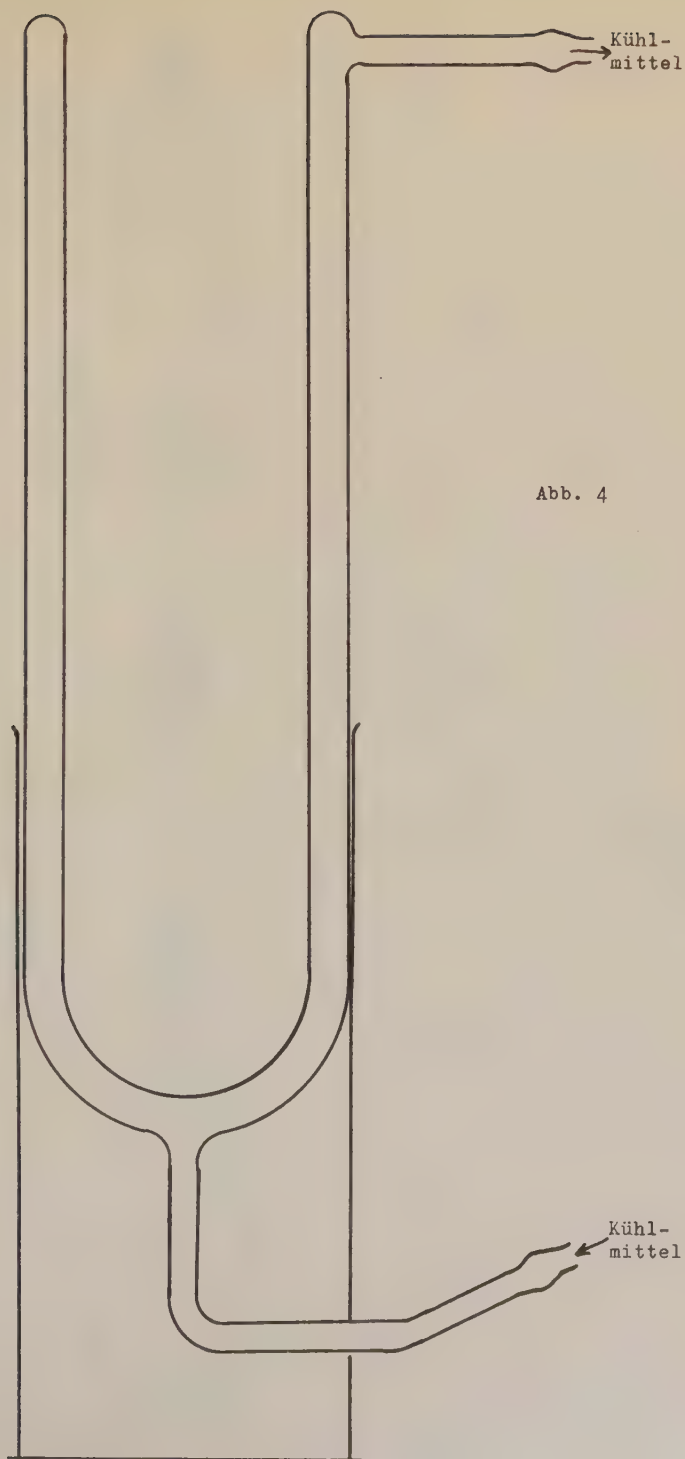


Abb. 4

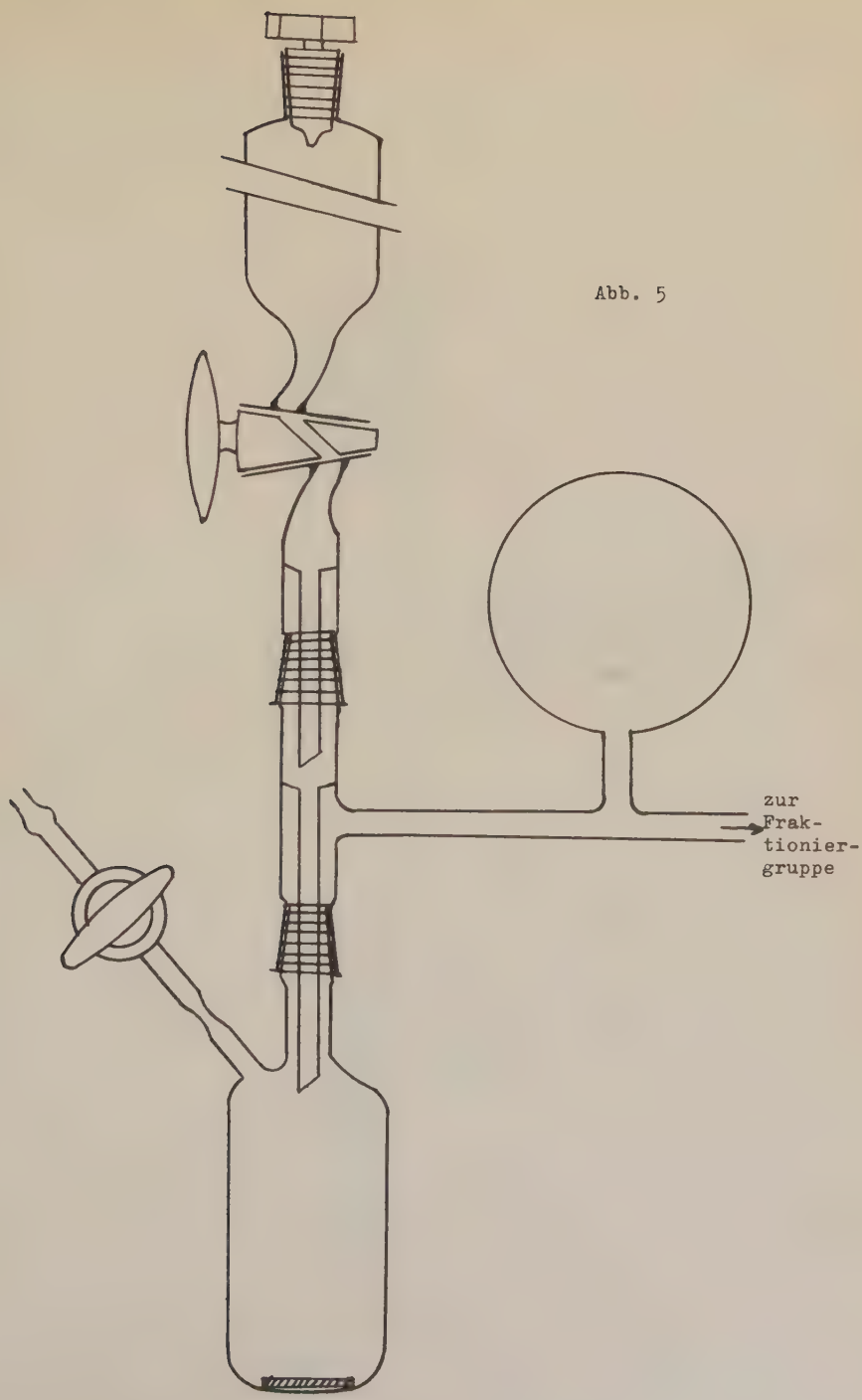


Abb. 5

zur
Frak-
tionier-
gruppe

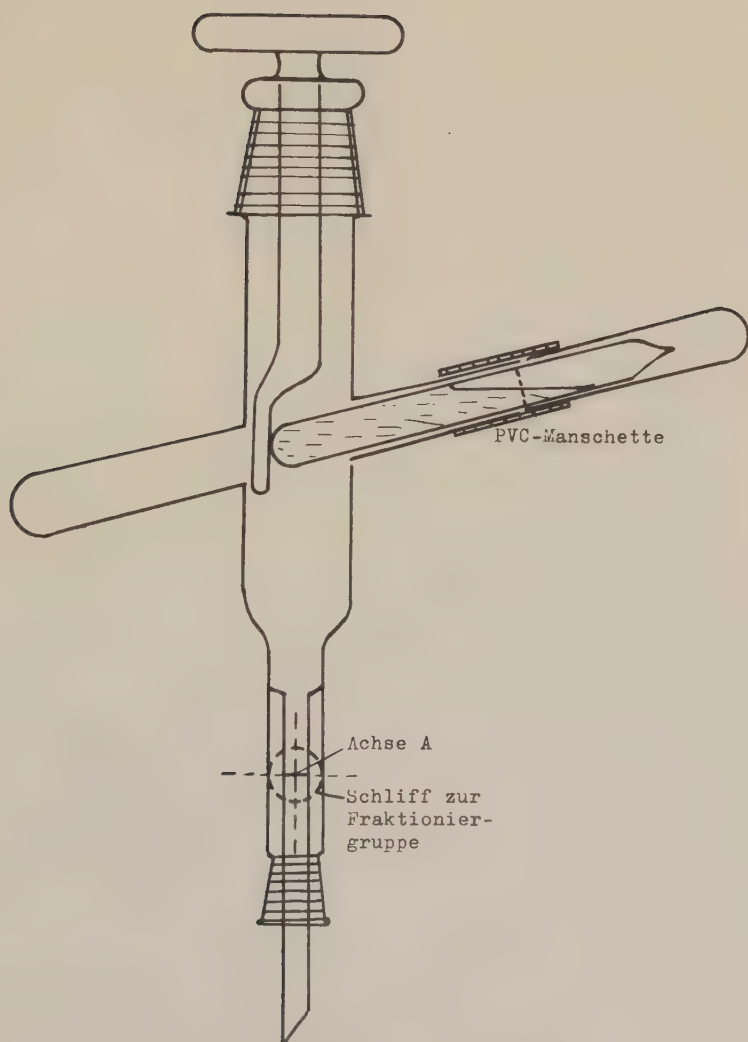


Abb. 6

Abb. 7

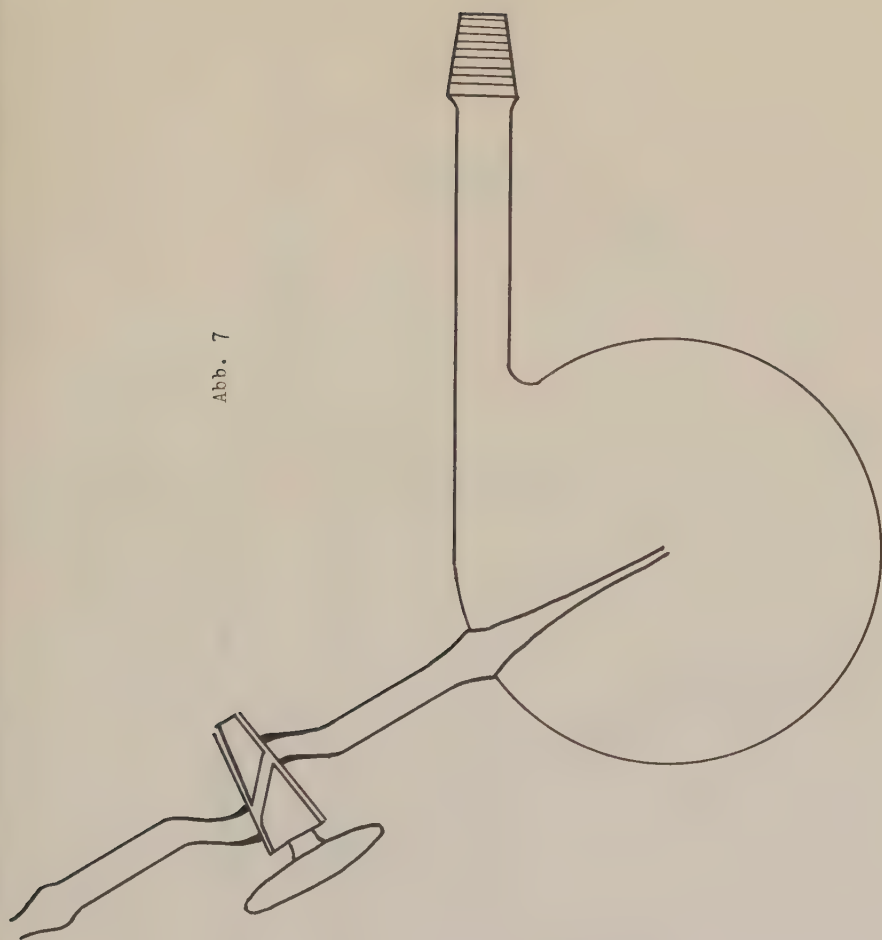
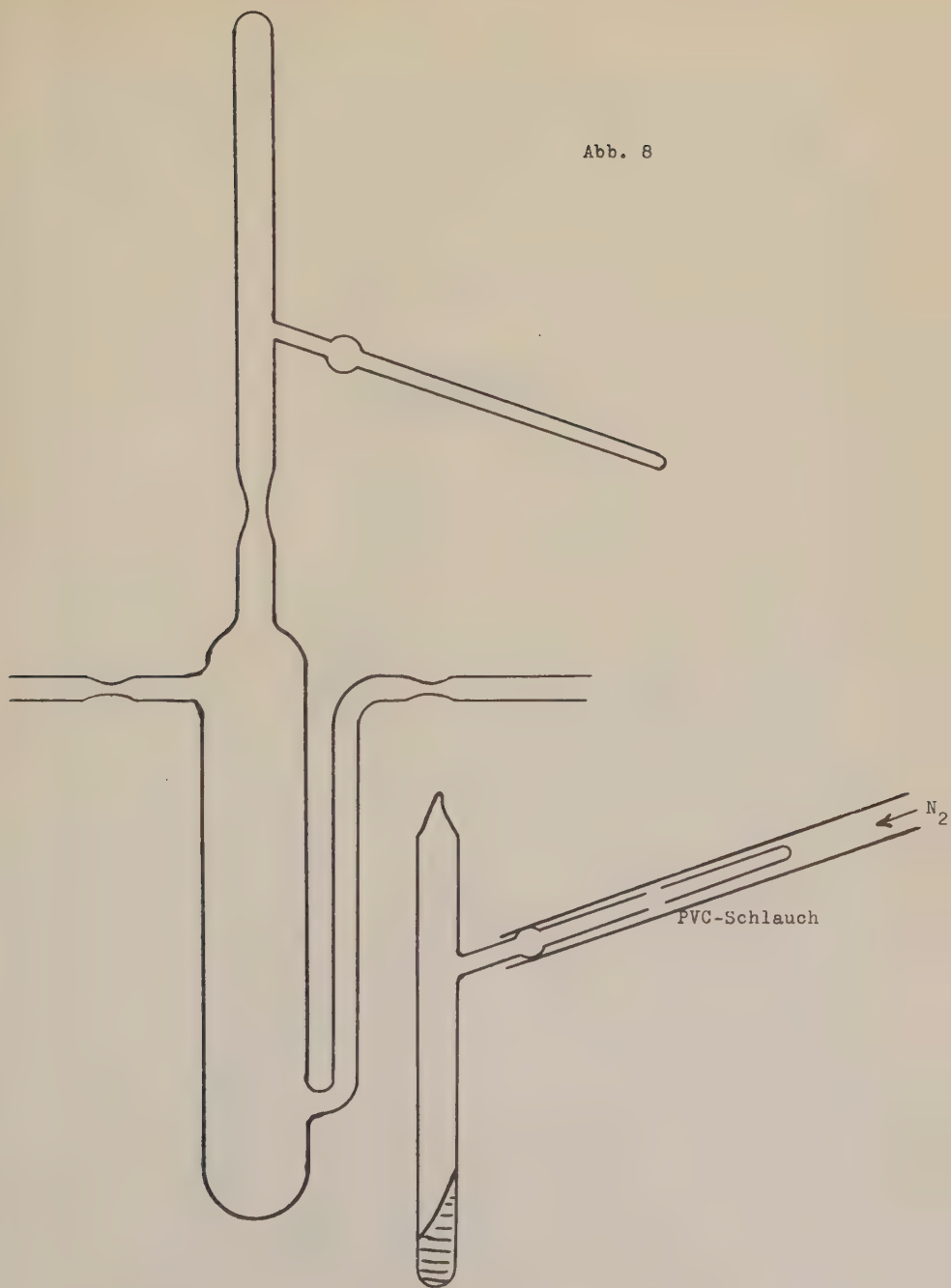


Abb. 8



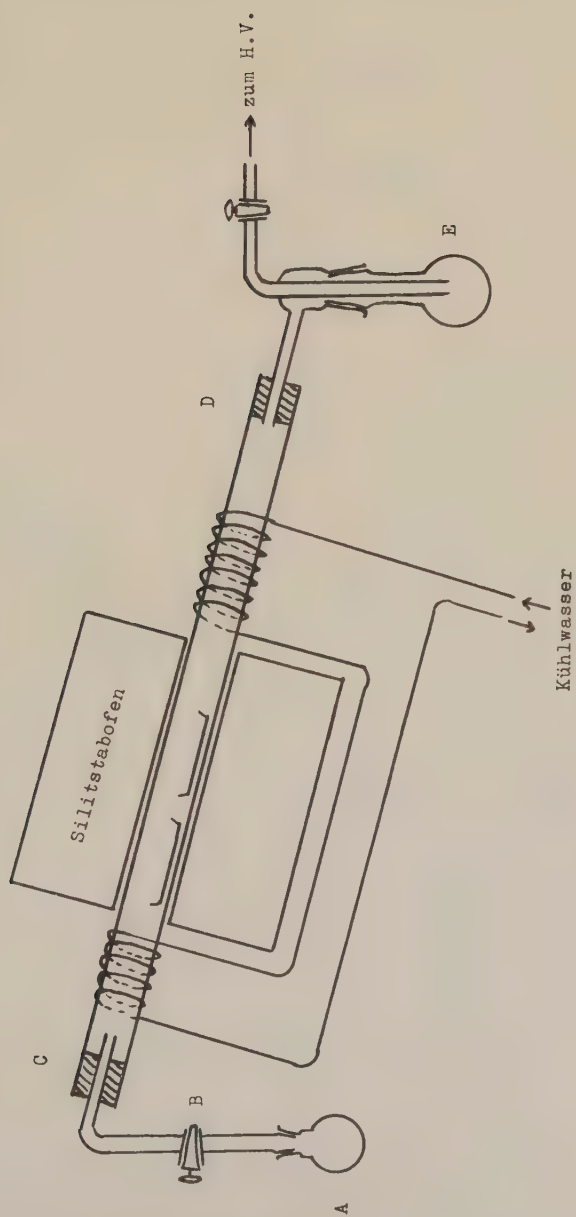


Abb. 9

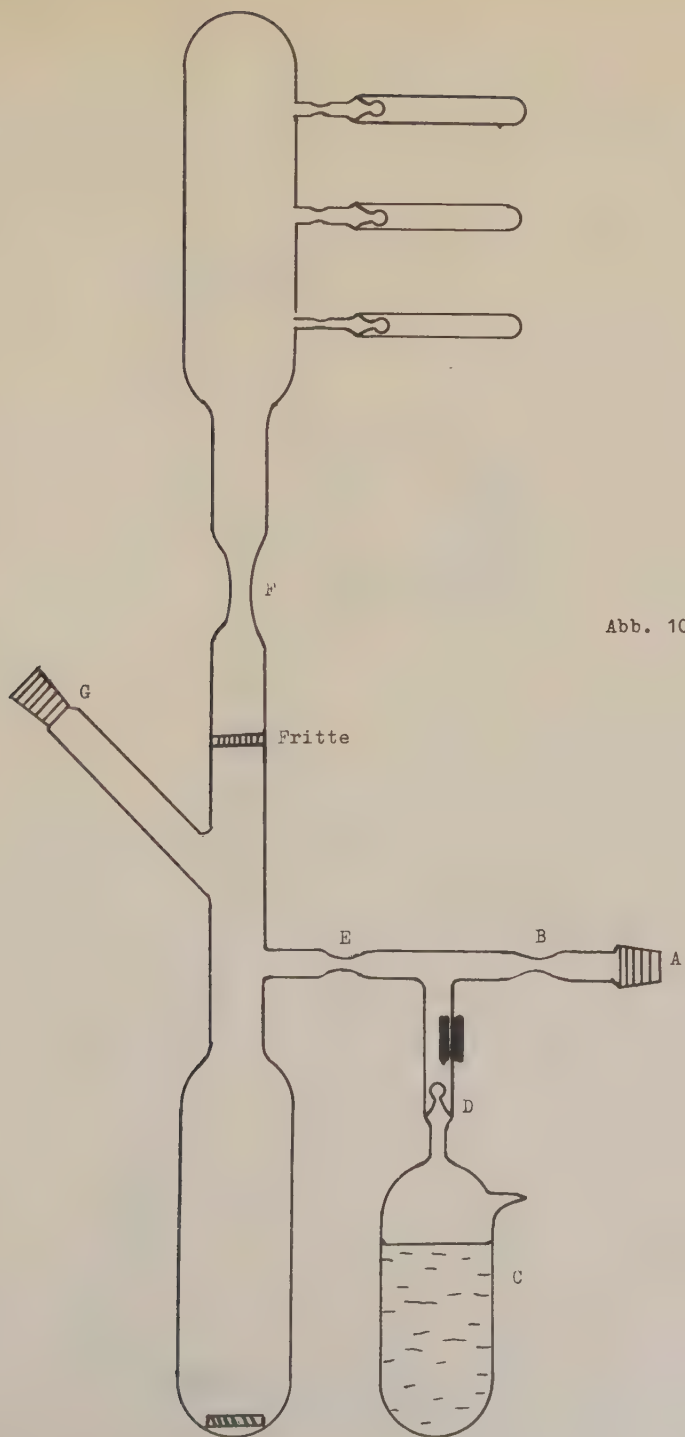


Abb. 10

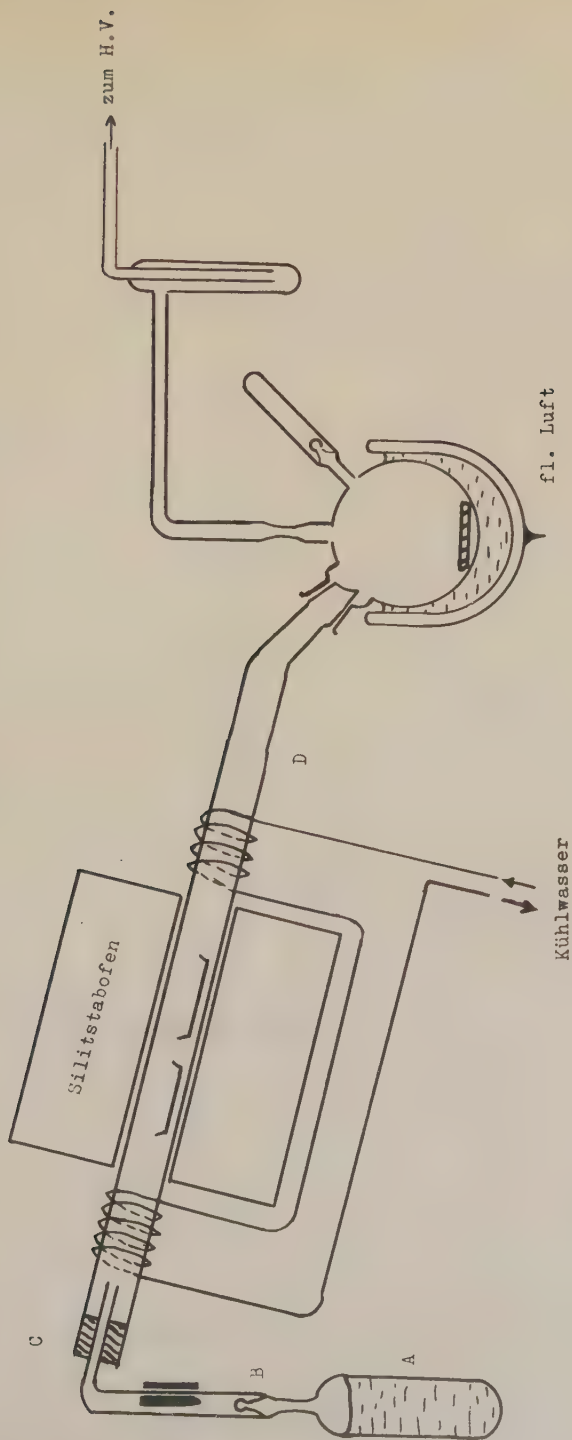


Abb. 11

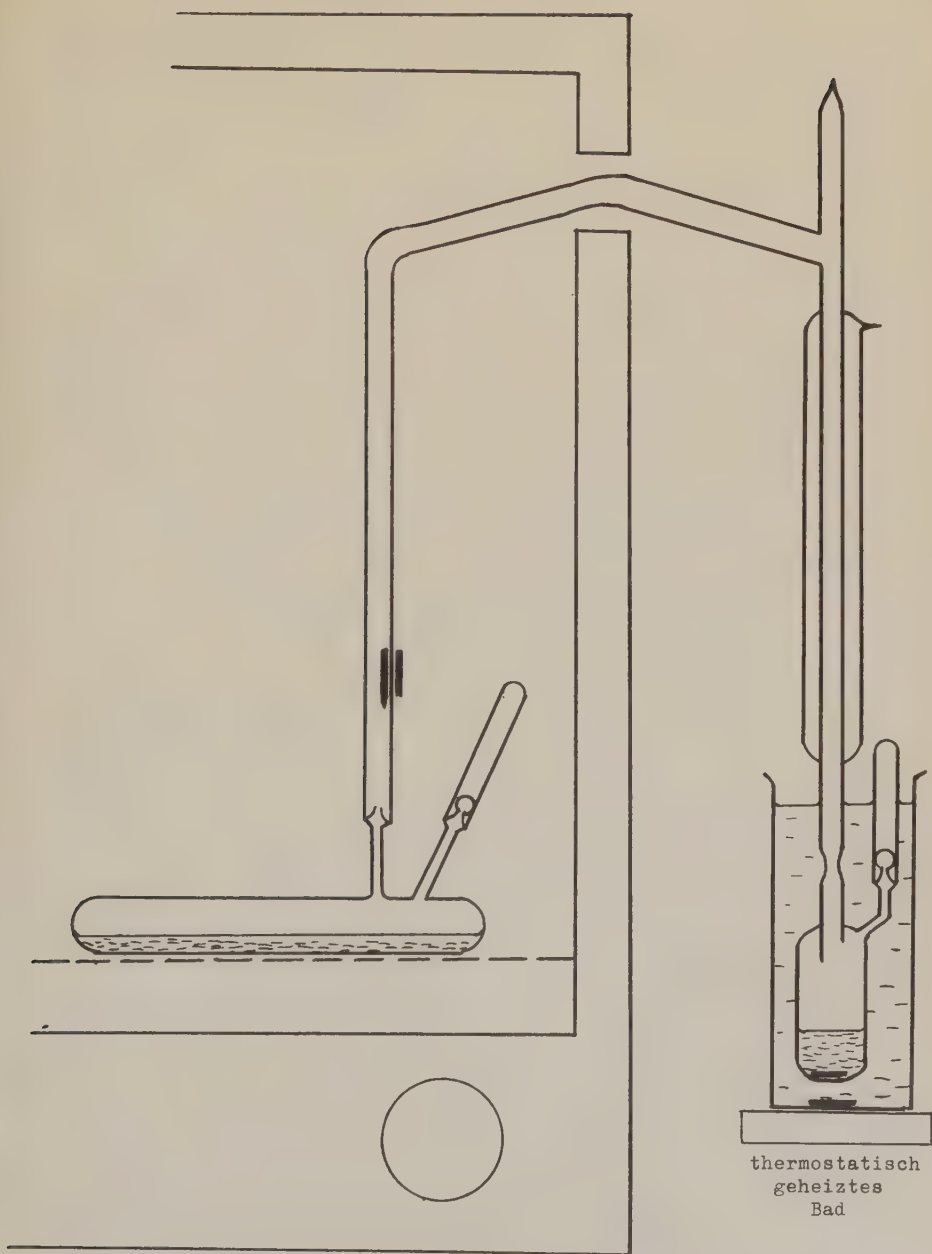


Abb. 12

Lebenslauf

- Geboren:** 14. September 1933 in Altenberg/Erzgeb.
- Eltern:** Friedrich Wilhelm zur Mühlen, Diplom-Chemiker,
und Frau Eva, geb. de la Croix.
- Schulbesuch:** Ostern 1939 Eintritt in die Volksschule Altenberg.
September 1943 Übertritt in die Oberschule Altenberg.
März 1946 nach der Flucht Eintritt in die Oberreal-
schule Miesbach/Obb.
Juli 1952 Abschluß mit der Reifeprüfung.
- Hochschul-
studium:** November 1952 Immatrikulation an der Universität
München für das Fach Chemie.
November 1956 Diplom-Vorprüfung.
Februar 1959 Diplom-Hauptprüfung.
Neben dem Studium aus finanziellen Gründen Werkarbeit
bei der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG. in Ludwigs-
hafen am Rhein und der Siemens & Halske AG. in München.
Seit Mai 1959 Durchführung der Diplom- und Doktorarbeit
unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c.
Egon Wiberg am Institut für Anorganische Chemie der
Universität München.

